PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 11 — 1. Juni 1938 — Redaktionsschluß für Nr. 13 am 15. Juni 1938 — 39. Jahrgang

INHALT:

Abhandlungen:

W. Koch, Die Wärmeleitzahl von Porzellan und Kieselgurformstein bis 800° C. S. 431.

H. Nitka, Die Messung der Zeichenschärfe von Verstärkerfolien. S. 436.

G. Johannsen und H. Nitka, Über die α-β-Umwandlung des Mangan. Mit Tafel IX. S. 440.

E. Wehner, Über Kennlinien am System Kupfer-Kupferoxydul-Kupfer. S. 445.

J. J. Sommer, Theoretische und experimentelle Beiträge zur Frage der turbulenten Geschwindigkeitsverteilung II. S. 454.

R. Schmid und L. Gerö, Prädissoziation im *CO*-Spektrum bei 8,83 Volt. S. 460.

Berichtigung. S. 462.

Nachrichten. S. 462.

ABHANDLUNGEN

Die Wärmeleitzahl von Porzellan und Kieselgurformstein bis 800° C

Von W. Koch

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt

Einleitung

Mehrfachen Anfragen aus der Praxis entsprechend wurde eine Prüfeinrichtung entwickelt, welche die Wärmeleitzahl von keramischen Stoffen, Wärmeschutzstoffen und ähnlichen Materialien bis zu 800° zu messen gestattet.

Zur Erprobung des Verfahrens wurden Porzellan[1]) und Kieselgurformstein gewählt, deren Wärmeleitzahlen stark voneinander abweichen. Die Wärmeleitzahl des Porzellans in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur ist trotz ihrer technischen Bedeutung bisher noch nicht untersucht worden, und diejenige des Kieselgurformsteins weist insbesondere bei höheren Temperaturen erhebliche Schwankungen nach den vorliegenden Versuchen auf, die wohl nicht ausschließlich in der durch die Fabrikation bedingten Materialverschiedenheit begründet sind.

Das Prüfverfahren beruht auf folgender Grundlage. Wird durch einen Körper von der Form eines Rechtkantes durch zwei seiner gegenüberliegenden Begrenzungsflächen, die von der Größe F m² seien, in der Zeiteinheit die Wärmemenge Q in kcal/h hindurchgeleitet, so ergibt sich, wenn die Dicke der Platte s m und ihr Temperaturgefälle $(t_1 - t_2)$ °C beträgt, die Wärmeleitzahl zu

$$\lambda = \frac{Q \cdot s}{F \cdot (t_1 - t_2)} \left[\frac{\text{kcal}}{\text{m} \cdot \text{h} \cdot {}^\circ\text{C}}\right].$$

Hierbei ist vorausgesetzt, daß der Beharrungszustand der Temperaturverteilung eingetreten ist und daß durch die seitlichen Begrenzungswände des Prüfkörpers keinerlei Wärmeaustausch mit der Umgebung stattfindet.

Wird die Wärme auf elektrischem Wege zugeführt, so ergibt sich, wenn i die Stromstärke in Ampere und e die Spannung des Heizstromes in Volt ist,

$$\lambda = \frac{0{,}86 \cdot i \cdot e \cdot s}{F \cdot (t_1 - t_2)} \left[\frac{\text{kcal}}{\text{m} \cdot \text{h} \cdot {}^\circ\text{C}}\right].$$

Versuchseinrichtung[1])

Dem Prüfkörper A (Abb. 1) von der Form eines Rechtkantes mit 100 × 100 mm² Grundfläche und 30 bzw. 50 mm Höhe wird von einer elektrisch geheizten Platte B Wärme zugeführt. Durch eine zweite Heizplatte C wird durch entsprechende Stromzufuhr dem Versuchskörper ein gewünschtes Temperaturgefälle aufgezwungen. Erforderlichenfalls kann diese Heizplatte ebenso wie die unten erwähnte Ringheizung E durch eine von Wasser mit gleichbleibender Temperatur durchströmte Kühlplatte ersetzt werden, so daß auch Versuche bei niederen Temperaturen durchgeführt werden können.

Um ein Abströmen von Wärme aus der Heizplatte B nach unten zu verhindern, ist eine Heizplatte D angebracht, die auf die gleiche Temperatur wie B erwärmt wird. Als Zwischenlage ist Kieselgurformstein vom gleichen Material wie das zu prüfende verwendet worden, so daß, selbst wenn es nicht gelingt, B und D auf die genau gleiche Temperatur zu bringen, der Wärmeaustausch infolge der niederen Wärmeleitzahl der

1) Die Probekörper, technisches Hartporzellan, wurden in dankenswerter Weise von der Staatlichen Porzellan-Manufaktur Berlin kostenlos hergestellt.

1) Die Herstellung der Versuchseinrichtung haben ausgeführt der technische Inspektor Herr Diemke und der technische Angestellte Herr Gutzke.

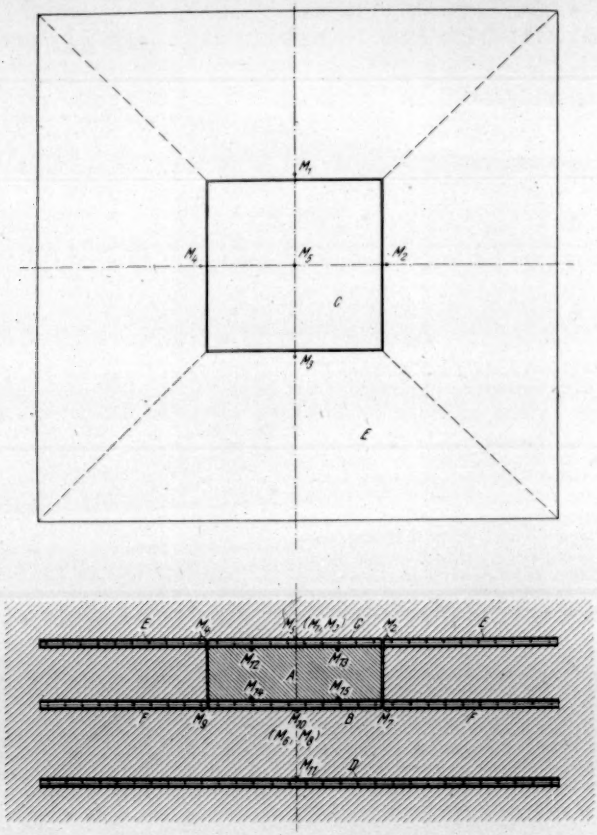


Abb. 1. Versuchseinrichtung.

Zwischenschicht auf jeden Fall gering bleibt und erforderlichenfalls berechnet und bei der Auswertung der Versuche berücksichtigt werden kann.

Das seitliche Abfließen von Wärme aus dem Prüfkörper wird durch eine Ringheizung verhindert. Sie besteht aus zwei Platten *E* und *F* von 300 × 300 mm² Fläche mit quadratischen Aussparungen für die Platten *C* bzw. *B*. Um eine direkte Berührung der eingesetzten Platten mit der Ringheizung zu verhindern, sind in *B* und *C* Abstandsstifte eingelassen, so daß der Zwischenraum überall etwa 0,3 mm beträgt. In der zwischen *E* und *F* liegenden Schicht, die aus Kieselgursteinen besteht, wird durch entsprechende Beheizung von *E* und *F* das gleiche Wärmegefälle erzeugt wie im Prüfkörper selbst. Hierdurch wird erreicht, daß jedem Punkt der seitlichen Begrenzung des Prüfkörpers ein solcher des Schutzringes von gleicher Temperatur gegenübersteht, also auch kein Wärmeaustausch stattfinden kann.

Nach außen hin werden die Heizplatten mit einem aus Kieselgursteinen bestehenden Schutzmantel von etwa 20 cm Stärke umgeben.

Die Heizplatten selbst bestehen aus je zwei Platten von 3 mm Stärke aus einem bis 800° zunderfrei bleibenden Sonderstahl und einer Einlage von Chromnickeldraht, der durch Asbestplatten elektrisch isoliert ist. Erfahrungsgemäß bietet es Schwierigkeiten, Heizplatten größerer Ausdehnung so herzustellen, daß sie bei der Beheizung überall gleiche Temperatur aufweisen. Außerdem besteht die Möglichkeit, daß bei der eben beschriebenen Versuchseinrichtung durch Unterschiede nach außen hin im Wärmeschutz der Ringplatten örtliche Temperaturunterschiede in der Ringplatte selbst entstehen. Aus den angeführten Gründen ist die Heizung der Ringplatten, wie in Abb. 1 durch gestrichelte Linien angedeutet, in je vier Teile aufgeteilt worden, die jeder für sich einreguliert werden können.

Bei der Herstellung elektrischer Heizkörper für hohe Temperaturen ist für deren Lebensdauer wichtig, daß die stromführenden Teile ihre Wärme ohne großen Widerstand, wie etwa zwischenliegende Luftschichten, abzugeben vermögen. Da sich dies bei den käuflichen Heizgittern nicht immer erreichen läßt, wurde das im folgenden beschriebene Herstellungsverfahren angewendet, das sich durchaus bewährt hat. Die eine der beiden Stahlplatten *a* (Abb. 2) wird mit Bohrungen versehen, durch welche Stahlstifte *b* in ein darunter liegendes Holzbrett *c* so eingeschlagen werden, daß sie gleich weit herausragen. Die Bohrungen werden so angeordnet, daß der um sie herumgelegte Heizdraht *d* die beabsichtigte Lage einnimmt. Vor Aufbringen des Drahtes wird auf die Stahlplatte *a* eine Asbestplatte *e* aufgelegt. Alsdann wird über den Heizdraht eine weitere Asbestplatte *f* und die zweite Stahlplatte *g* aufgebracht. Schließlich wird durch gleichmäßiges Anziehen der Schrauben *h*, deren mehrere über die Fläche der Heizplatte verteilt sind, der Heizkörper so zusammengepreßt, daß der Heizdraht durch die Asbestplatten in seiner Lage festgehalten wird. Die fertige Heizplatte kann nunmehr von dem Holzbrett und den Stahlstiften abgehoben werden.

Zur Temperaturmessung werden gealterte und geeichte Platin-Platinrhodium-Thermoelemente (in Abb. 1 mit *M* bezeichnet) verwendet, deren Thermokräfte mittels eines Dießelhorstschen Kompensators gemessen werden. Ihre Angaben dienen teils zur Einstellung der Schutzheizungen, teils zur Bestimmung des Temperaturgefälles im Prüfkörper. Auf den Ringheizungen sind je vier Thermoelemente (M_1 bis M_4, M_5 bis M_9) angebracht, nach denen die Teilheizungen der Schutzringe eingestellt werden. Weiter tragen die Platten *B*, *C* und *D* je ein Thermoelement (M_{10}, M_5, M_{11}).

Die Messung des Temperaturgefälles im Prüfkörper wurde nach folgenden Gesichtspunkten durchgeführt. Erfahrungsgemäß bietet es Schwierigkeiten, die Oberfläche des Prüfkörpers so herzustellen, daß beim Auflegen der Heizplatte keinerlei Luftschichten zwischen beiden verbleiben. Letztere können auch beim Aufheizen durch Verziehen der Platten entstehen. Nimmt man die Messung des Temperaturgefälles, wie vielfach üblich, in den Heizplatten vor, so können hierbei erhebliche Fehler entstehen, da

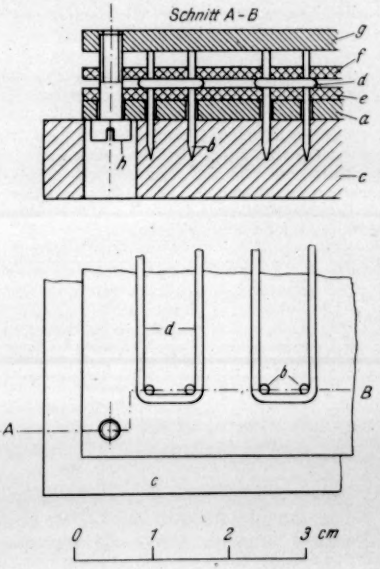


Abb. 2. Zusammenbau der Heizplatten.

das in der etwa vorhandenen Luftschicht auftretende Temperaturgefälle zusätzlich dem Prüfkörper zugeschrieben wird. Beispielsweise werde eine Porzellanplatte von 30 mm Dicke und einer Wärmeleitzahl 1,2 untersucht. Das Temperaturgefälle zwischen den Heizplatten betrage 30°. Ist nun, verursacht durch ungenügendes Anliegen der Platte, an der Meßstelle eine Luftschicht von $^1/_{10}$ mm Dicke vorhanden, so wird auf diese ein Temperaturgefälle von etwa 3° entfallen. Der Temperaturabfall im Prüfkörper selbst beträgt nur 27°. Bei der Temperaturmessung in der Platte würde also ein Fehler von

etwa 10 Proz. entstehen. Da auch das bei niederen Temperaturen bewährte Verfahren der Kittung nicht anwendbar ist, wurde die Temperaturmessung in den Prüfkörper selbst verlegt. Die mit Sinterkorundröhrchen von 1 mm äußerem Durchmesser isolierten Thermoelemente wurden mit geringem Spiel in Nuten des Prüfkörpers eingelegt, und zwar so, daß sie während des Versuches in ihrer Achsrichtung verschoben werden konnten. Hierdurch war es möglich, die Temperatur an zahlreichen Stellen zu messen und einen Mittelwert der Berechnung der Wärmeleitzahl zugrunde zu legen.

Versuchsdurchführung

Nach dem Einbau des Prüfkörpers wurden die Heizplatten so belastet, daß im Prüfkörper das beabsichtigte Temperaturgefälle bei der gewünschten Mitteltemperatur erreicht wurde. Die Ringheizungen wurden in ihren einzelnen Teilen so eingestellt, daß ihre Temperaturen die gleichen waren wie diejenigen an den von ihnen eingeschlossenen Heizplatten. Ebenso wurde die Platte D auf die Temperatur der Heizplatte B erwärmt. Für das Erreichen des Beharrungszustandes der Temperaturverteilung waren für jeden Versuch etwa zwei Tage erforderlich.

Die Messung des Temperaturgefälles im Prüfkörper erfolgte dann zunächst in der Mittellage der Thermoelemente, alsdann an je zwei Stellen, die um 25 mm von der Mittellage entfernt waren.

Stromstärke und Spannung der Heizplatte B wurden mit Präzisionsinstrumenten bestimmt.

Einige besonders angelegte Versuche dienten dazu, die dem Entwurf der Apparatur zugrunde gelegten Gesichtspunkte auf ihre Wirkung hin zu untersuchen bzw. nachzuprüfen.

Zunächst wurde die Notwendigkeit der Aufteilung und gesonderten Regulierung der Ringheizungen nachgewiesen. Wenn die vier Einzelheizungen des Ringes E mit gleicher Energie beschickt wurden, ergab sich beispielsweise folgende Temperaturverteilung an den Innenseiten des Ringes:

Meßstelle	M_1	M_2	M_3	M_4
Temperatur in °C.	484,7	485,8	485,2	483,8

Der größte Unterschied zwischen den Meßstellen betrug also 2°, während bei der Sonderregulierung der Teilheizungen ein solcher von etwa 0,1° angestrebt und erreicht wurde.

Weiter wurde durch besondere Versuche nachgeprüft, ob die Ringheizung den ihr zugedachten Zweck erfüllt. Wird nämlich die Heizung B nicht belastet, werden weiter die Temperaturen von M_{12} und M_{13} durch entsprechende Beheizung der Platte C auf die gleiche Temperatur gebracht wie die Ringheizung F und die Platte D, so müssen die Thermoelemente M_{14} und M_{15} die gleiche Temperatur erreichen wie M_{12} und M_{13}, wenn kein Wärmeaustausch der Prüfplatte mit dem umgebenden Ring auftritt.

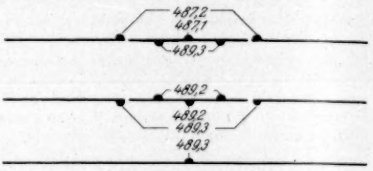


Abb. 3. Prüfung der Versuchseinrichtung auf Wärmeverluste.

In Abb. 3 sind die Ergebnisse eines solchen Versuches mit einem Prüfkörper aus Kieselgur eingetragen; sie zeigen, daß Wärmeverluste nicht eingetreten sind, da der Mittelwert aus M_{12} und M_{13} praktisch gleich groß ist wie derjenige von M_{14} und M_{15}. Die Meßstelle M_5 zeigt einen etwas niedrigeren Wert als M_{12} und M_{13}, da die Heizplatte C den Wärmeverlust nach außen zu decken hat. Sie weist infolgedessen ein kleines Wärmegefälle zwischen Heizdraht und Temperaturmeßstelle auf. Die Ringheizung E wurde auf dieselbe Temperatur gebracht wie M_5, da in ihr das gleiche Temperaturgefälle entsteht wie in der Platte C.

Ein entsprechender Versuch mit einer 50 mm starken Porzellanplatte ergab ein ähnliches Resultat.

Versuchsergebnisse

Die Versuchsergebnisse sind in der untenstehenden Zahlentafel zusammengestellt. Hierin bedeuten Q die dem Prüfkörper zugeführte Wärmemenge in kcal/h, $t_1 - t_2$ das Temperaturgefälle im Prüfkörper in °C, $\frac{1}{2}(t_1 + t_2)$ die mittlere Temperatur in °C und λ die Wärmeleitzahl in kcal/m · h · °C.

Versuchsergebnisse

Material	Versuchsnummer	Q	$t_1 - t_2$	$\frac{1}{2}(t_1+t_2)$	λ
Technisches Hartporzellan, Raumgewicht 2290 kg/m³	1	8,65	20,3	54,6	1,23
	2	14,70	34,0	82,7	1,25
	3	6,62	24,4	240,3	1,33
	4	14,04	28,3	419,7	1,43
	5	7,50	13,6	742,7	1,59
	6	16,30	30,2	745,3	1,56
Kieselgurformstein, Raumgewicht 400 kg/m³	7	1,865	67,5	56,8	0,080
	8	2,804	97,5	77,2	0,084
	9	3,401	92,2	311,7	0,107
	10	3,932	86,4	505,2	0,132
	11	3,659	70,9	619,0	0,150
	12	4,333	77,2	707,4	0,193

Die Untersuchungen wurden sämtlich an 30 mm starken Prüfkörpern durchgeführt, mit Ausnahme des Versuches 9, dem eine 50 mm starke Platte zugrunde gelegt wurde.

Für die Berechnung der Wärmeleitzahl ist nicht die Dicke des Prüfkörpers eingeführt worden, sondern der Abstand der Lötstellen der Thermoelemente in den Nuten der Platte. Dieser ist um 1 mm kleiner als die Dicke der Platte.

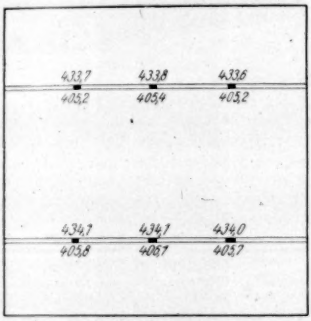


Abb. 4. Temperaturverteilung in der Porzellanplatte.

Das Temperaturgefälle im Prüfkörper ergab sich als Differenz aus den Mittelwerten der Temperatur, die aus den zwölf Messungen an der oberen und unteren Seite des Prüfkörpers ge-

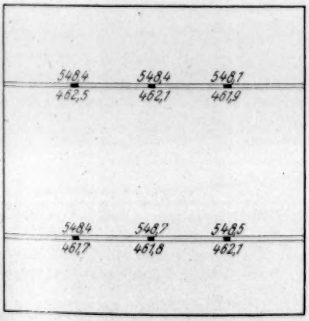


Abb. 5. Temperaturverteilung in der Kieselgurplatte.

bildet wurden. In Abb. 4 ist die Temperaturverteilung in den Grundriß der Porzellanplatte für Versuch 4 eingezeichnet. Von je zwei übereinanderstehenden Zahlen ist die obere der wärmeren, die untere der kälteren Seite der Platte zuzuordnen. Bei einem Gefälle von 28,3° im Prüfkörper weist die wärmere Seite eine größte Abweichung von 0,3° vom Mittelwert 433,9° auf, während die kältere eine solche von 0,5° von 405,6° zeigt. Abb. 5 zeigt die Temperaturverteilung der Kieselgurplatte bei Versuch 10. Wie zu erwarten war, ist hier der Einfluß etwa vorhandener Luftschichten zwischen Heizplatte und Prüfkörper geringer, da die kleine Wärmeleitzahl des zu untersuchenden Materials derjenigen der Luftschicht näher liegt. Bei einem Gefälle von 86,4° beträgt auf der wärmeren Seite die größte Abweichung 0,3° vom Mittelwert 548,4°, auf der kälteren Seite 0,5° bei 462,0°. Bei den übrigen Versuchen waren die Abweichungen teils kleiner, teils größer und erreichten den Wert von etwa 1°.

In Abb. 6 sind die Versuchsresultate für Porzellan graphisch aufgetragen. Sie zeigen ein mit der Temperatur proportionales Anwachsen der Wärmeleitzahl. – Mit technischem Hartporzellan der Staatlichen Porzellanmanufaktur Berlin sind

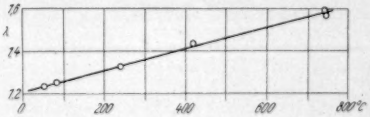


Abb. 6. Wärmeleitzahl von technischem Hartporzellan.

bereits früher Untersuchungen in der Reichsanstalt durchgeführt worden. Die hierzu benutzte Versuchseinrichtung beherrschte nur ein kleineres Temperaturgebiet. Die Ergebnisse waren bei 20° eine Wärmeleitzahl von 1,23 und

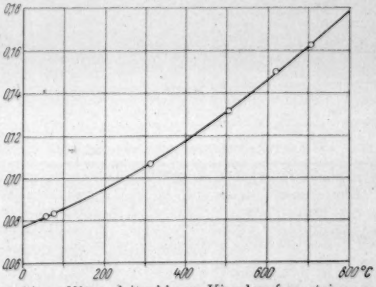


Abb. 7. Wärmeleitzahl von Kieselgurformstein.

bei 90° eine solche von 1,29, während die neuen Untersuchungen in guter Übereinstimmung 1,22 bzw. 1,26 ergaben.

Abb. 7 zeigt die Versuchsresultate des Kieselgurformsteines. Sie ergeben eine mit der Temperatur zunehmend ansteigende Wärmeleitzahl. Das starke Anwachsen ist wohl im wesentlichen

auf den Einfluß der eingeschlossenen Lufträume zurückzuführen, deren Wärmeübertragung mit der Temperatur erheblich zunimmt.

Zusammenfassung

Es wird eine Versuchseinrichtung beschrieben, mit welcher die Wärmeleitzahl von keramischen Massen, Wärmeschutzstoffen und ähnlichen Materialien bis zu Temperaturen von 800° bestimmt werden kann. Der hierbei verwendete Prüfkörper besteht aus einem Rechtkant von 100 × 100 mm² Grundfläche und 30–50 mm Höhe. Mit Hilfe einer elektrischen Heizplatte wird im Prüfkörper ein Wärmegefälle erzeugt, wobei durch besondere Vorkehrungen Wärmeverluste vermieden werden. Nachdem der Beharrungszustand der Temperaturverteilung eingetreten ist, wird das Temperaturgefälle im Prüfkörper mit Platin-Platinrhodium-Thermoelementen gemessen. Aus dieser Ablesung, den Abmessungen des Prüfkörpers und der elektrischen Leistung der Heizplatte kann die Wärmeleitzahl des untersuchten Materials berechnet werden.

Die ausgeglichenen Ergebnisse zweier untersuchter Stoffe sind im folgenden angegeben.

	Wärmeleitzahl (kcal/m · h · °C) für	
	Technisches Hartporzellan Raumgewicht 2290 kg/m³	Kieselgurformstein Raumgewicht 400 kg/m³
0°	1,21	0,077
200°	1,31	0,095
400°	1,41	0,118
600°	1,51	0,146
800°	1,61	0,178

Berlin-Charlottenburg, im April 1938.

(Eingegangen 19. April 1938)

Die Messung der Zeichenschärfe von Verstärkerfolien

Von H. Nitka

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt

Einleitung

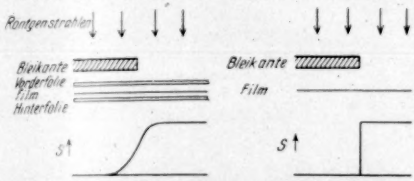
Die in der Röntgendiagnostik zur Abkürzung der Belichtungszeit benutzten Verstärkerfolien beeinflussen die Qualität des Röntgenbildes bezüglich der Zeichenschärfe in ungünstiger Weise[1]). Für die Praxis ist daher die Frage wichtig, ob man die Wahl einer bestimmten Verstärkerfolie auf Grund einer zahlenmäßigen Angabe ihrer Zeichenschärfe treffen kann. Diese Angabe soll wohldefiniert, möglichst einfach und leicht nachprüfbar, insbesondere von speziellen Versuchsbedingungen möglichst unabhängig sein. Eine derartige Kennzahl läßt sich nun aus einer physikalischen Analyse der Entstehung der Unschärfe quantitativ schwer angeben, da sich bei der Erzeugung des latenten Bildes unter Verwendung einer Verstärkerfolie viele Elementarprozesse überlagern, die im einzelnen schwer zu verfolgen sind. Die Grunderscheinung ist jedoch die, daß jedes von Röntgenstrahlen getroffene Flächenelement der Verstärkerfolie den Film auch außerhalb seines eigentlichen Bereiches schwärzt, wobei der Grad der Schwärzung nach einer für die Folie charakteristischen Funktion mit zunehmender Entfernung von dem betreffenden Flächenelement abnimmt. Der Verlauf dieser Funktion hängt von mancherlei Faktoren ab, z. B. von der Dicke der Fluoreszenzschicht, von der Schwächung der Röntgenstrahlen innerhalb der Fluoreszenzschicht, vom Grad der Ausbeute an Fluoreszenzlicht, von der Schwächung des Fluoreszenzlichts innerhalb der Fluoreszenzschicht, von der Korngröße der Fluoreszenzschicht u. a. Man sieht leicht ein, daß bei dieser Mannigfaltigkeit der Faktoren nur eine empirische, für die Bedürfnisse der Praxis zugeschnittene Form zur Charakterisierung der Zeichenschärfe einer Verstärkerfolie in Frage kommt.

Bisher benutzte Methoden zur Charakterisierung der Zeichenschärfe

Die weitaus meisten Versuche zur Festlegung einer Zeichenschärfekennzahl gehen aus von dem Schwärzungsverlauf auf einem Film, über dem sich während der Belichtung als schattenbildendes Objekt ein Bleistreifen, eine Bleikante oder ein Spalt befindet. Die Schwärzungskurve wird mit Hilfe einer Mikrophotometeraufnahme gewonnen. Die von dem (punktförmig gedachten, unendlich weit entfernten) Brennfleck der Röntgenröhre ausgehenden und auf den Film parallel auftreffenden Röntgenstrahlen erzeugen hinter einer Bleikante einen Schwärzungsverlauf, wie er etwa in Abb. 1a und 1b gezeichnet ist. Diese Methode ist die weitaus am meisten benutzte wegen ihrer großen Übersichtlichkeit. Zur Festlegung des in Abb. 1a wiedergegebenen Verlaufs wurden bisher folgende Vorschläge gemacht (Abb. 2): Die Größe *a* gibt die Breite in Millimetern an, innerhalb deren die Schwärzung vom Werte 0 (bzw. von dem Schwärzungswerte, der der Untergrundschwärzung entspricht) bis zu ihrem vollen Betrage ansteigt. Man erkennt aber

1) Die anderen für die Unschärfe des Röntgenbildes verantwortlichen Ursachen, wie endliche Brennfleckgröße und Objektbewegung, werden hier nicht behandelt.

sofort, daß diese Größe wegen des asymptotischen Verlaufes der Schwärzungskurve nur sehr ungenau aus einer Mikrophotometeraufnahme entnommen werden kann. Die Neigung der Tangente an dem steilsten Punkte oder an dem halben Ordinatenwert der Kurve – als Maß kann



a) Mit Verstärkerfolie. b) Ohne Verstärkerfolie.

Abb. 1. Lage der Bleikante über dem Film und Schwärzungsverlauf mit und ohne Verstärkerfolie.

der Winkel α dienen – oder die Größe des Abszissenabschnittes b der Tangente[1]) sind schon sicherer zu bestimmen. Hierbei bleiben aber die in der Abb. 2 schraffierten Gebiete, die sicherlich zum Eindruck der Unschärfe beitragen, ganz außer Betracht.

Eine andere Methode verwendet Wiest[2]), der den Schwärzungsverlauf hinter einem engen Spalt photometriert und aus der Haibwertsbreite durch einen Vergleich der Aufnahme mit und ohne Verstärkerfolie bei gleicher Schwärzung einen Schluß auf die durch die Folie erzeugte Unschärfe zieht. Das Unschärfemaß ergibt sich aber hierbei nicht als allgemeingültige Größe, sondern als abhängig von der Spaltbreite.

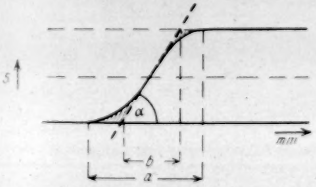


Abb. 2. Kenngrößen für den Schwärzungsverlauf.

Einen ganz anderen Weg haben kürzlich Juris und Rudinger[3]) beschritten, die sich von der Benutzung eines Mikrophotometers unabhängig machen. Sie machen eine Röntgenaufnahme einer siebartig gelochten Bleiplatte einmal mit, einmal ohne Verstärkerfolie. Bei der Aufnahme mit Folie wird das Folienstreulicht auch an den Filmstellen eine geringe Filmschwärzung erzeugen, die im geometrischen Schatten des Bleies liegen. Die Gesamtschwärzung dieser Lochplattenaufnahme wird integral mit Hilfe einer geeichten Photozelle gemessen, woraus sich dann eine Maßzahl für die Zeichenschärfe ergibt; denn je unschärfer die Folie zeichnet, desto mehr Streulicht gelangt an die durch Blei bedeckten Stellen. Die so gewonnenen Maßzahlen liefern ebenfalls nur Relativwerte, da die geometrischen Abmessungen der Lochplatte eingehen. Ein Nachteil dieses Verfahrens ist der, daß es bei einer Schwärzung arbeiten muß ($S \simeq 2{,}5$), die außerhalb des praktisch in der Diagnostik benutzten Schwärzungsbereiches liegt (der für die Detailerkennbarkeit günstigste Bereich liegt zwischen 0,3 und 2,0[1]).

Neue Methode

Hier soll ein neuer Vorschlag gemacht werden. Zeichnet man zwei mit der eingangs besprochenen Bleikantenmethode gewonnene Schwärzungskurven, die unter Verwendung verschiedener Folien erhalten wurden, so kann es eintreten, daß sehr verschiedene Kurvenformen zu demselben Wertetripel der Zahlen a, b und α führen (Abb. 3), obgleich für das Auge die bei Verwendung der Folie 2 abgebildete Bleikante wesentlich unschärfer erscheint als bei Verwendung der Folie 1. Wenn man noch von der ohnehin schwer bestimmbaren Größe a als Vergleichsbedingung absieht, lassen sich noch weit krassere

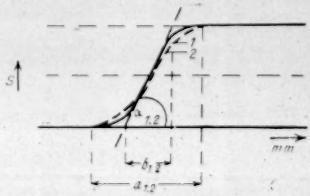


Abb. 3. Schwärzungsverlauf zweier verschiedener Verstärkerfolien mit den gleichen Kenngrößen nach Abb. 2.

Beispiele finden. Der neue Vorschlag geht von dem Gedanken aus, daß es nicht die Neigung auf einem oft nur sehr kurzen Stück der Schwärzungskurve ist, die dem Auge bei der Bildbetrachtung den Eindruck einer Unschärfe erweckt, sondern daß die gesamten Ausläufer zu

1) Zum Beispiel K. Würstlin, Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstr. **54**, 519, 1936.

2) P. Wiest, Zeitschr. f. techn. Phys. **16**, 53, 1935.

3) K. Juris und G. Rudinger, Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstr. **56**, 548, 1937.

1) Vgl. J. Eggert, Einführung in die Röntgenphotographie, 6. Auflage, S. Hirzel, Leipzig 1936, S. 54.

beiden Seiten der Halbwertsordinate der Schwärzungskurve als Unschärfefaktoren wirksam sind. Diese Ausläufer muß man erfassen, wenn man eine Schärfemaßzahl finden will. Dieses läßt sich dadurch erreichen, daß man die zu beiden Seiten der Halbwertsordinate bestehenden Flächenstücke F_1 und F_2 (Abb. 4) planimetriert. Man

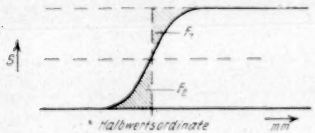


Abb. 4. Neue Auswertungsmethode zur Charakterisierung der Zeichenschärfe.

wird dieses Verfahren stets bei der gleichen Schwärzung (z. B. $S = 1$) durchführen. Eine Ungenauigkeit in den beiderseitigen Grenzen der Breite a wirkt sich bei dieser Methode wegen des geringen Flächenbeitrages an den äußersten Ausläufern gar nicht merklich aus. Die praktische Durchführung dieses Vorschlages (vgl. nächsten Abschnitt) zeigt, daß dieses Auswertungsverfahren sichere und gegen geringe Unterschiede der Zeichenschärfe sehr empfindliche Ergebnisse liefert[1]).

1) Anmerkung: Will man versuchen, diese Festlegung einer Kennzahl für die Zeichenschärfe mathematisch zu formulieren, so ist die Anwendung der Gedankengänge der Wahrscheinlichkeitsrechnung naheliegend. Man kann z. B. die Wahrscheinlichkeit $S(x)$ dafür ermitteln, daß ein entwickelbares Korn an der Stelle x gebildet wird. Die Funktion $S(x)$ stellt dabei unmittelbar den Verlauf der Schwärzungskurve in der Nähe der Bleikante dar. An der Bleikante ist $x = 0$, und $S(x)$ hat definitionsgemäß den Wert 0,5 (Halbwertsordinate), vgl. Abb. 5:

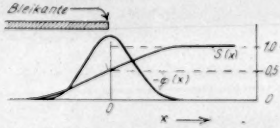


Abb. 5. Erläuterung zu dieser Anmerkung.

$$0 \leqq S(x) \leqq 1; \qquad -\infty \leqq x \leqq +\infty .$$

$S(x)$ kann man dann in folgender Weise darstellen:

$$S(x) = 1 - \int_{x}^{\infty} \varphi(x)\,dx .$$

Die hier gebrauchte Schärfekennzahl K würde sich hieraus ergeben:

$$K = 2 \cdot \int_{-\infty}^{0} S(x)\,dx .$$

In der Praxis wird man als untere Integrationsgrenze einen endlichen x-Wert wählen, bei dem die Schwärzungskurve praktisch den Wert Null erreicht hat. Besonders anschaulich werden die Verhältnisse dann, wenn sich $\varphi(x)$ durch eine Gaußsche Fehlerfunktion wiedergeben läßt, die ja bekanntlich nur durch eine einzige Kennzahl h charakterisiert werden kann:

$$\frac{dS(x)}{dx} = \varphi(x) = \frac{h}{\sqrt{\pi}}\, e^{-h^2 x^2} .$$

Tatsächlich wird man aber $\varphi(x)$ nicht ausreichend genau auf diese Weise analytisch darstellen können. Das geschilderte graphische Verfahren umgeht diese ganze Schwierigkeit.

Versuchsanordnung und Ergebnisse

An einer Reihe verschiedener Folien wurde dieses Verfahren praktisch erprobt. Zur Untersuchung gelangten folgende Folien (alphabetisch geordnet):

Heyden Exacta,
Heyden Ultra Rapid,
Radiologie Dura,
Radiologie Nova 90,
Schering Contura,
Schering Blau,
Siemens Rubra 4,
Siemens Rubra 16,
Siemens Supra[2]).

Diese Folien werden im folgenden mit den Nummern 1–9 getarnt, da es nicht der Zweck dieser Mitteilung ist, die Erzeugnisse verschiedener Firmen einander gegenüberzustellen (vgl. Zahlentafel I, in der diese Folien nach ihrer Zeichenschärfe geordnet sind).

Damit die Brennfleckunschärfe nicht in die Ergebnisse eingeht, wurde die Bleikante unmittelbar auf die Filmkassette aufgelegt. Der Fokus-Filmabstand betrug 1,5 m. Als Strahlenquelle diente eine Drehanodenröhre (Pantix) an einem Drehstromapparat (schwach pulsierende Gleichspannung); die Betriebsspannung war in allen Fällen 40 kV_{max}. Der Brennfleck hat die Größe von 2×2 mm². Auf jeden Film (Agfa-Röntgenfilm) wurde gleichzeitig je eine Aufnahme einer Bleikante mit und ohne Verstärkerfolie gemacht, die miteinander verglichen werden konnten. Natürlich mußte der Vergleich beiderseitig für dieselbe Schwärzung durchgeführt werden. Dies wurde mit Hilfe eines Aluminiumstufenkeils (20 Stufen von je $^1/_2$ mm Dickenunterschied) erreicht, der über zwei gleichen Bleikanten liegt. Die Anordnung ist in Abb. 6 schematisch wiedergegeben. Der Stufenkeil erlaubt, abgesehen von der Meßmöglichkeit verschiedener Schwärzungen, einen Schwärzungsausgleich zwischen der Aufnahme mit und der

2) Den Firmen Chemische Fabrik Heyden, Radiologie, Schering-Kahlbaum und Siemens sei an dieser Stelle für die Überlassung der Folien bestens gedankt.

ohne Folie wegen deren Verstärkerwirkung[1]). Stufenkeil und Bleikanten sind fest durch einen starken Messingrahmen miteinander verbunden, der bei der Aufnahme durch Klammern auf der Kassette festgehalten wird. Die im folgenden beschriebenen Messungen beziehen sich alle auf

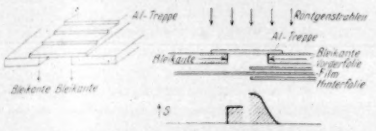


Abb. 6. Bleikanten-Anordnung und Aluminiumtreppe zur gleichzeitigen Erzeugung verschiedener Schwärzungen und gleichzeitiger Aufnahme einer Bleikante mit und ohne Verstärkerfolie.

dieselbe Schwärzungsdifferenz $S - S_0 = 1{,}0$ (S_0 Schleierschwärzung, ungefähr 0,1). Der Schwärzungsverlauf wurde mit einem lichtelektrischen Photometer (Spaltbreite 0,05 mm, d. i. etwa ein Zehntel der Folienunschärfe) ausgemessen, in Schwärzungen umgezeichnet und die von der Schwärzungskurve und der Abszisse umschlossene Fläche planimetriert.

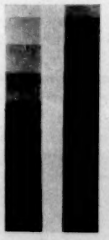


Abb. 7. Beispiel einer Aufnahme (Negativ). Links: Mit Verstärkerfolie. Rechts: Ohne Verstärkerfolie (längere Belichtungszeit).

Es ist nun möglich, mit dieser Versuchsmethodik zu einer absoluten Kennzeichnung der Zeichenschärfe zu gelangen. Man wählt z. B. für die Schwärzungsdifferenz 1,0 im Koordinatenpapier die Höhe 10 cm und für Abszisse eine solche Vergrößerung, daß 0,05 mm einem Zentimeter entsprechen. Die in Quadratzentimeter angegebene Fläche stellt ein jederzeit reproduzierbares und anschauliches Maß der Zeichenschärfe dar. Je kleiner diese Fläche, die von der Schwärzungskurve umschlossen wird, um so schärfer zeichnend ist die Folie.

Die Zahlentafel enthält die Ergebnisse, wobei die Unschärfekennzahl aus der planimetrierten Fläche in Quadratzentimeter ermittelt ist, die bei 200facher Vergrößerung der Abszisse und bei einer Ordinatenhöhe von 10 cm für die Schwärzungsdifferenz $S - S_0 = 1{,}0$ gemessen wird. Je niedriger also die Unschärfekennzahl ist, um so größer ist die Zeichenschärfe der betreffenden Folie.

Zahlentafel I

Verstärkerfolienkombination (Vorder- und Hinterfolie)	Planimetrierte Fläche $F_1 + F_2$ in cm²*)	Unschärfekennzahl K in mm $K = \frac{F_1 + F_2}{10\,\text{cm} \cdot 200}$ mm
1	8,2	0,041
2	9,4	0,047
3	10,2	0,051
4	10,3	$0{,}051_5$
5	10,4	0,052
6	11,1	$0{,}055_5$
7	13,1	$0{,}065_5$
8	13,8	0,069
9	14,4	0,072

*) Die Angaben beziehen sich auf eine Ordinatenhöhe von 10 cm für die Schwärzungsdifferenz $S - S_0 = 1{,}0$ und eine 200fache Vergrößerung der Abszisseneinheit von 1 cm.

Die Unschärfekennzahl K kann somit als Mittelwert aller Abweichungen der wirklichen Schwärzungskurve von der idealen angesehen werden. Die bei diesen Messungen erzielbare Genauigkeit ist für die Praxis vollauf genügend. Natürlich spielt neben der Zeichenschärfe bei der Wahl einer Verstärkerfolie auch ihr Verstärkungsgrad eine Rolle, worauf aber im Rahmen der vorliegenden Untersuchung nicht eingegangen werden soll.

Zusammenfassung

Ein neuer Vorschlag zur Bestimmung der Zeichenschärfe von Verstärkerfolien wird gemacht, der im wesentlichen in einer neuen Art der Auswertung des Schwärzungsverlaufs von einer Bleikantenaufnahme mit Verstärkerfolie besteht. Die Methode erlaubt absolute Zahlenangaben einer Zeichenschärfecharakterisierung.

Berlin-Charlottenburg, im April 1938.

(Eingegangen 23. April 1938)

1) Wenn dieser Ausgleich durch den Stufenkeil allein wegen zu großer Verstärkerwirkung der Folie nicht gelang, wurde die Seite ohne Folie zusätzlich länger bis zur Erzielung gleicher Schwärzungen belichtet.

Über die α-β-Umwandlung des Mangan

Von G. Johannsen und H. Nitka

Mit Tafel IX

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt

1. Einleitung

Die in der Literatur angegebenen röntgenographischen Strukturbestimmungen von Mangan[1]) zeigen die Existenz von drei Phasen, α-, β- und γ-*Mn*. Die α-Form ist unterhalb 740° C, die β-Form zwischen 740° und 1160°, die γ-Phase oberhalb 1160° stabil. Das Gitter der α- und β-Phase ist kubisch (α: $a = 8{,}894$ Å, 58 Atome/Elementarzelle; β: $a = 6{,}289$ Å, 20 Atome/Elementarzelle), das der γ-Phase tetragonal ($a = 3{,}776$ Å, $c/a = 0{,}934$, 4 Atome/Elementarzelle). Diesen Ergebnissen röntgenographischer Messungen stehen die Ergebnisse thermischer Untersuchungen von M. Gayler[2]), die vier Haltepunkte bei 682°, 742°, 1024° und 1191° C fand, und die Ergebnisse neuerer thermischer, elektrischer und magnetischer Messungen von Grube, Bayer und Bumm[3]) gegenüber, die auf die Existenz einer vierten Phase zwischen 1070° und 1160° C mit wahrscheinlich kubisch-flächenzentriertem Gitter hindeuten. Für die Existenz einer solchen Phase sprechen auch Messungen von Persson und Öhmann[4]) an *Cu-Mn-Al* und an *Fe-Mn-C*-Legierungen, die im übrigen zeigen, daß kleinere Mengen von *Fe* und *C* keine wesentlichen Verschiebungen zumindest der α-β-Umwandlung bewirken. (Hierdurch wird gerechtfertigt, daß wegen der Schwierigkeit bei der Beschaffung größerer Mengen reinsten Mangans ein Teil der im folgenden beschriebenen Messungen an Mangan technischen Reinheitsgrades durchgeführt wurde.) Die folgende Arbeit will nun einen Beitrag zur Klärung der Diskrepanz der röntgenographischen und thermischen sowie elektrischen Messungen besonders hinsichtlich des von Gayler festgestellten Haltepunktes bei 682° geben. Zu diesem Zweck wurde zunächst versucht, die bei den Haltepunkten 682° und 742° auftretenden Wärmetönungen nach dem von v. Steinwehr und A. Schulze[1]) angegebenen Verfahren zu messen.

2. Messung der Wärmetönung

Die Versuche wurden an einem etwa 13 kg schweren, von der Firma Krupp, Essen, liebenswürdigerweise zu diesem Zweck gegossenen Manganblock (Analyse nach Angaben des Herstellers: 94,25 Proz. *Mn*, 3,2 Proz. *Fe*, 0,97 Proz. *Si*, 0,25 Proz. *C*, 0,13 Proz. *P* und Spuren von *S*), der in Aluminiumoxyd eingebettet in einem dickwandigen Porzellanrohr aufgestellt war, vorgenommen. Das Porzellanrohr, auf das die Heizwicklung aus Megapyrdraht aufgebracht war, war zur weiteren Wärmeisolation in Schamotte eingepackt und von einem dickwandigen Zementrohr umgeben. Der Block war auf diese Weise so gut gegen Wärmeverluste isoliert, daß das äußere Rohr nur Temperaturen von etwa 70°—80° erreichte, während der Block auf 1000° aufgeheizt war. Bei Durchführung der Versuche wurde der Temperaturabfall des Blocks durch Kompensation der Spannung eines Edelmetall-Thermoelements Typ H 2 der Firma Heraeus mit dem Diesselhorstkompensator in Abhängigkeit von der Zeit gemessen. Das Newtonsche Abkühlungsgesetz ist, wie Abb. 1 a zeigt, mit Ausnahme des Umwandlungsgebietes, das von etwa 600°—800° reicht, erfüllt, eine klare Unterscheidung der Umwandlungspunkte bei 682° und 742° ist nicht möglich. Daher wurde die α-β-Umwandlungswärme aus der gesamten Abweichung von der Linearität berechnet. Wegen des großen Temperaturintervalls sind die Ergebnisse mit einer erheblichen Unsicherheit behaftet.

Die Wärmekapazität der Anordnung wurde in üblicher Weise durch Messung der zugeführten elektrischen Energie im Gleichgewichtszustand, der erreicht ist, wenn die in der Heizspule in der Zeiteinheit entwickelte Wärmemenge gleich der in dieser Zeiteinheit abgegebenen Wärmemenge ist, bestimmt. Messungen bei vier verschiedenen Temperaturen zwischen 600° und 900° ergaben ungefähre lineare Abhängigkeit der Gleichgewichtsenergie von der Temperatur. Die Gleichgewichtsleistung W_{ϑ_m} bei der Mitteltemperatur ϑ_m des Versuches konnte hieraus ermittelt werden. Dividiert man die Gleichgewichtsleistung durch den Mittelwert des Temperaturfalles

$$\frac{d\vartheta}{dt} = \frac{d\vartheta_1/dt + d\vartheta_2/dt}{2},$$

wobei ϑ_1 die Temperatur des Beginnes, ϑ_2 die Temperatur des Endes der Umwandlung und

1) A. Westgreen und G. Phragmen, Zeitschr. f. Phys. **33**, 777, 1925; A. J. Bradley und J. Thewlis, Proc. Roy. Soc. (A) **115**, 456, 1927; G. D. Preston, Phil. Mag. **5**, 1198, 1207, 1928; S. Sekito, Zeitschr. f. Krist. **72**, 406, 1929; F. Brunke, Ann. d. Phys. (5) **21**, 139, 1934.

2) M. Gayler, Nature **124**, 840, 1929; Metallwirtschaft **9**, 677, 1930.

3) G. Grube, K. Bayer und H. Bumm, Zeitschrift f. Elektrochem. **42**, 805, 1936.

4) E. Persson und E. Öhmann, Nature **124**, 333, 1929.

1) H. v. Steinwehr und A. Schulze, Physik. Zeitschr. **35**, 385, 1934.

t die Zeit ist, so erhält man die Wärmekapazität C der Anordnung, die zur Ermittlung der Wärmetönung der Umwandlung des Manganblocks noch mit der Temperaturdifferenz $\Delta\vartheta$ zu multiplizieren ist. $\Delta\vartheta$ ist die Temperaturdifferenz zwischen Beginn und Ende der Umwandlung, verringert um eine Korrektion ϑ', die nach Steinwehr und Schulze gleich $\frac{1}{2}\left(\frac{d\vartheta_1}{dt}+\frac{d\vartheta_2}{dt}\right)(t_2'-t_1)$ ist. Die folgende Zahlentafel I gibt die aus 6 Versuchen berechneten Werte an. Die erhaltenen Umwandlungswärmen nehmen von 25 bis 2 cal/g ab.

Die Gründe dieser Abnahme sind wahrscheinlich darin zu suchen, daß sich bei Wiederholung der Versuche das β-Mangan nicht mehr vollständig in α-Mangan umgewandelt hat, so daß der größte gemessene Wert 25 cal/g der tatsächlichen Umwandlungswärme am nächsten kommt.

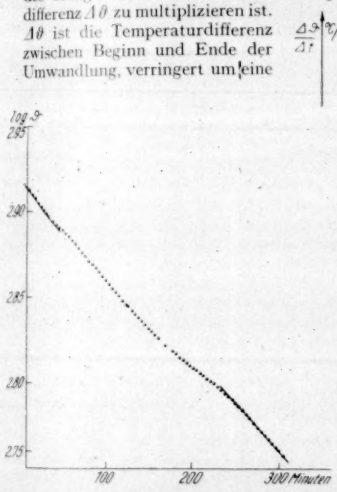


Abb. 1a. Newtonsche Abkühlungskurve.

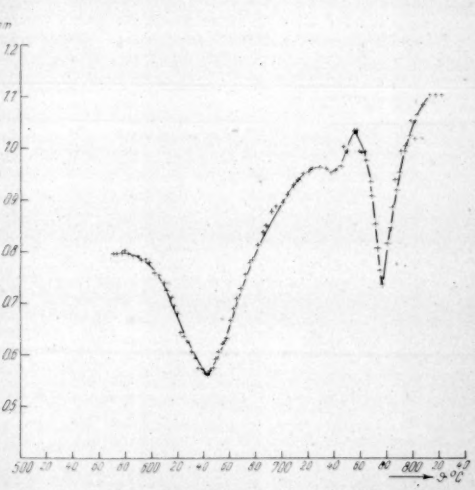


Abb. 1b. Zeitliche Temperaturabnahme in Abhängigkeit von der Temperatur.

Zeichnet man $\frac{\Delta\vartheta}{\Delta t}$ als Funktion von ϑ (Abb. 1b), so sieht man, daß die α-β-Umwandlung in zwei Stufen verläuft, die bei etwa 775° und 640° C liegen. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu der von Grube u. a. (l. c.) gefundenen Hysteresiserscheinung, die bewirkt, daß bei reinem Mangan die α-β-Umwandlung beim

Zahlentafel I

	Versuch Nr.					
	1	2	3	4	5	6
ϑ °C	792,5	808,2	810,0	830,8	830,5	819,8
$d\vartheta_1/dt$	1,070	0,976	0,956	1,037	1,048	1,101
ϑ_2 °C	594,3	627,8	632,4	630,6	636,4	653,9
$d\vartheta_2/dt$	0,812	0,871	0,873	0,826	0,847	0,854
$d\vartheta/dt$	0,946	0,923	0,914	0,931	0,942	0,977
t_2-t_1 Minuten	249,9	226,0	216,5	238,8	213,9	172,0
ϑ'	236,2	208,2	197,9	222,2	201,9	168,2
$\Delta\vartheta$ °C	38,0	27,8	20,3	22,0	7,8	2,3
ϑ_m °C	693,4	718,0	721,2	730,7	733,4	736,8
W_{ϑ_m} (Watt)	568	598	603	612	618	620
$C=\frac{W_{\vartheta_m}}{d\vartheta/dt}$	36000	38800	39700	39500	39400	38100
Wärmetönung (Wattsec)	1370000	1080000	806000	869000	307000	88000
Gewicht des *Mn*-Blocks (g)	12700	12700	12700	12700	12700	12700
Umwandlungswärme (cal/g)	25	21	15	16	6	2

Erhitzen bei 736°, beim Abkühlen bei 677°C liegt. Die zur Klärung dieses Widerspruches unternommenen Ausdehnungs- und Widerstandsmessungen sowie der röntgenographische Befund bestätigen allerdings, wie im folgenden gezeigt wird, die von Grube gefundene Temperaturhysterese.

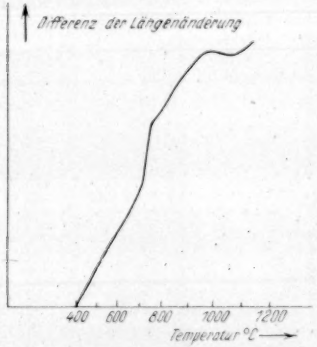


Abb. 2. Thermischer Ausdehnungskoeffizient von 95proz. *Mn* mit dem Differentialdilatometer aufgenommen (in Luft).

3. Ausdehnungsmessungen

Die thermische Ausdehnung von vergoldeten Stäben aus 95prozentigem Mangan wurde zunächst mit dem Differentialdilatometer nach Chevenard qualitativ ermittelt. Abb. 2 zeigt den Verlauf der Ausdehnung im Vergleich zu einem Pyrosstab zwischen 400° und 1200° C. Wegen starker Oxydation des Stabes während der Messung konnte nur bei ansteigender Temperatur gemessen werden. Während die Registrierkurve bei 575° nur einen leichten Knick aufweist, deutet der Sprung der Kurve zwischen 710° und 750° auf eine starke, plötzlich ansteigende Ausdehnung des Mangans hin, die zweifellos auf die α-β-Umwandlung zurückzuführen ist. Die Kurve weist weitere Unregelmäßigkeiten bei 980° und 1090° auf. Um die Oxydation der Stäbe zu verhindern, wurden weitere Registrierungen in einer Argonatmosphäre zwischen 400° und 800° bei steigender und fallender Temperatur gemacht. Hier trat bei steigender Temperatur nach einem leichten Knick der Kurve bei 640° die α-β-Umwandlung zwischen 750° und 785° auf, bei fallender Temperatur zwischen 660° und 630° (Abb. 3). Daraus ist der Schluß zu ziehen, daß der Haltepunkt bei 682° auf eine Hysteresiserscheinung zurückzuführen ist. Diese Ansicht wird bestätigt durch Ausdehnungsmessungen nach der Rohrmethode[1]). Hierbei befindet sich der vergoldete Stab in einem Quarzrohr. Seine Ausdehnung wird mittels eines Quarzstabes auf eine Meßuhr übertragen. Die ganze Anordnung wird in einem Nickelblockofen mit weitgehend gleichmäßiger Temperaturverteilung erwärmt, die Temperatur mit einem Thermoelement gemessen. Wie aus Abb. 4 zu entnehmen ist, liegt der α-β-Umwandlungspunkt beim Erwärmen bei 740°, beim Abkühlen bei 640°. Die gemessenen Längenänderungen Δl lassen sich für α-Mangan bis zum Beginn der

Abb. 3. Thermische Ausdehnung von 95proz. *Mn* mit dem Differentialdilatometer aufgenommen (in Argon).

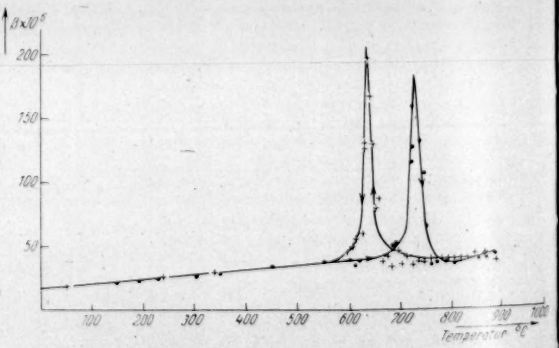


Abb. 4. Thermischer Ausdehnungskoeffizient in Abhängigkeit von der Temperatur.

1) F. Henning, Ann. d. Phys. (4) **22**, 631, 1907; H. Ebert, Physik. Zeitschr. **39**, 6, 1938.

Umwandlung, also bis etwa 650°, durch eine quadratische Gleichung

$$\Delta l = 1{,}81\,\tau + 0{,}16_8\,\tau^2\,, \quad \Delta l \text{ in mm/m}\,;\ \tau = t/100$$

darstellen. Die aus Δl berechneten linearen Ausdehnungskoeffizienten β sind in Zahlentafel II angegeben.

Zahlentafel II

Temperaturintervall in °	$\beta \cdot 10^6$	Temperaturintervall in °	$\beta \cdot 10^6$
0–100	19,7		
0–200	20,9	100–200	22,0
0–300	23,1	200–300	27,4
0–400	24,7	300–400	29,6
0–500	26,4	400–500	33,0
0–600	28,0	500–600	36,3

In einer kürzlich erschienenen Arbeit[1]), die uns leider erst nach Abschluß unserer Versuche bekannt wurde, fand Yoshisaki auch bei Messung der thermischen Ausdehnung von vakuumdestilliertem Mangan eine Hysteresiserscheinung. Der von ihm gemessene α-β-Umwandlungspunkt lag beim Erwärmen bei 712°, beim Abkühlen bei 701° C.

4. Widerstandsmessungen

An Stäben aus 95 Proz. Mangan wurde auch die elektrische Widerstandsänderung bei wachsender Temperatur durch Kompensation des Spannungsabfalles am Manganstab mit einem Diesselhorstkompensator gemessen. Diesen Messungen stellten sich wegen der äußerst leichten Oxydierbarkeit des Mangans große Schwierigkeiten entgegen. Mit hinreichendem Erfolg konnten sie nur im Wasserstoffstrom durchgeführt werden. Stromzuführung und Potentialanschlüsse waren durch geeignete Nickelschellen hergestellt. Die Proben wurden in etwa 10 Stunden bis auf 900° erwärmt,

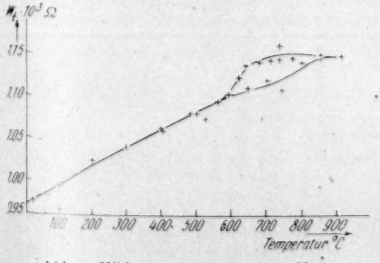


Abb. 5. Widerstands-Temperatur-Kurve.

1) H. Yoshisaki, Sci. Rep. Tohoku Univ. **26**, 182, 1937.

die Nacht über in Wasserstoffatmosphäre auf dieser Temperatur belassen und am nächsten Tage mit derselben Geschwindigkeit abgekühlt. Während des Erwärmens und Abkühlens wurde der Widerstand gemessen, Verlauf der Widerstandstemperaturkurve zeigt Abb. 5. Bei steigender Temperatur liegt die α-β-Umwandlung bei etwa 800°, bei fallender Temperatur bei etwa 650°. Auch diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß der Haltepunkt bei 650° auf eine Hysteresiserscheinung zurückzuführen ist. Für α-Mangan wurde der spezifische Widerstand bei 20° zu $1{,}7 \cdot 10^{-4}$ Ohm · cm, der Temperaturkoeffizient zwischen 0 und 700° zu $3 \cdot 10^{-4}$/Grad C in Übereinstimmung mit Grube (l. c.) gefunden.

5. Debye-Scherrer-Aufnahmen an Mangan

Eine völlig einwandfreie Klärung der Frage, ob der bei etwa 680° beobachtete Haltepunkt auf eine Hysteresiserscheinung zurückzuführen ist, ist nun nur durch Aufnahme von Röntgendiagrammen möglich. An reinstem Mangan (Reinheitsgrad etwa 99,95 Proz.) wurden sowohl bei hohen Temperaturen als auch an abgeschreckten Proben Debye-Scherrer-Diagramme aufgenommen.

a) Hochtemperaturaufnahmen

Zwei Schwierigkeiten waren zu überwinden; einmal ist Mangan ein außerordentlich sprödes Metall, von dem man ein für Debye-Scherrer-Diagramme geeignetes, d. h. genügend feinkristallines und mechanisch festes Stäbchen nicht erhalten kann, sodann steht Mangan fast ganz am Anfang der elektrochemischen Spannungsreihe und oxydiert daher sehr leicht. Um der erstgenannten Schwierigkeit zu begegnen, wurde das Metall mechanisch möglichst fein zerrieben und das so erhaltene Pulver in einem geeigneten Stempel mit einer Schraubenpresse zusammengepreßt. Die so erhaltenen leicht zerbrechlichen Stäbchen von etwa 20 mm Länge und 1 mm Dicke wurden vorsichtig auf ein Porzellanschälchen gebracht und unter Hochvakuum eine Stunde lang bei etwa 900° im elektrischen Ofen schwach gesintert. Nach langsamer Abkühlung erhielt man so ein mechanisch gut haltbares, feinkristallines Stäbchen, das für die Hochtemperaturaufnahmen in die Kammer eingesetzt werden konnte. Vor der Hochtemperaturaufnahme wurde jeweils noch eine Debye-Scherrer-Aufnahme bei Zimmertemperatur gemacht, um einen etwaigen Einfluß der Wärmebehandlung auf das Kristallgitter, eine Oxydation oder dgl. feststellen zu können. Diese Probeaufnahmen waren stets identisch mit den Aufnahmen an unbehandeltem Mangan.

Die zweite Schwierigkeit, nämlich die Oxydation des Manganpräparates in der Debye-Kammer, konnte nur teilweise überwunden werden. Die zur Verfügung stehende Hochtemperaturkammer (Konstruktion Seemann-Laboratorium) erlaubt nicht die Aufrechterhaltung eines so guten Hochvakuums, wie es zur Vermeidung einer Oxydation des hoch erhitzten Manganpräparates erforderlich ist. Außerdem besteht selbst bei gutem Hochvakuum die Gefahr eines plötzlichen kleinen Gasausbruchs, der ohne weiteres zu einer Oxydation des Präparates führen könnte. Die Hochtemperaturaufnahmen wurden aus diesen Gründen in einer indifferenten Gasatmosphäre bei Überdruck gegen Atmosphärendruck gemacht, und zwar wurde als Kammerfüllung ein Gemisch von 600 mm *Hg* Helium und 300 mm *Hg* Wasserstoff verwandt. Der Überdruck von 150 mm *Hg* verhinderte ein Eindringen des Luftsauerstoffs von außen. Der erwähnte Wasserstoffzusatz kann wohl etwa gebildete höherwertige Manganoxyde reduzieren, nicht aber *MnO* zu *Mn*. Auf diese Weise konnte die Oxydationsgefahr weitgehend vermindert, allerdings nicht völlig beseitigt werden. Alle Hochtemperaturdiagramme zeigten daher neben den Interferenzen des reinen *Mn* stets schwache *MnO*-Interferenzen, die von einer dünnen, oberflächlichen Oxydschicht herrühren. Diese Schicht konnte nach der Aufnahme mühelos vom Präparat abgeschabt werden, das unter dieser Schicht befindliche Metall lieferte Röntgendiagramme, die mit denen an reinem, unbehandeltem Mangan übereinstimmten. Bei Aufnahmen über 800° C war die Oxydation trotz größter Vorsicht (lang dauerndes Pumpen unter vorheriger Ausheizung der Kammer, mehrmaliges Durchspülen der Kammer mit Helium und reinstem Wasserstoff) so stark, daß die Interferenzen des reinen Mangans zu schwach für eine Auswertung wurden. Hochtemperaturaufnahmen konnten daher nur von α- und β-Mangan hergestellt werden.

Die folgende Zahlentafel enthält die Auswertungsdaten von zwei Diagrammen, von denen das eine kurz unterhalb, das andere kurz oberhalb des α-β-Umwandlungspunktes aufgenommen wurde. Die Temperaturen sind auf $\pm 5°$ genau.

Als mittleren linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten erhält man für α-Mangan zwischen 20° und 725° C $\beta = 37 \cdot 10^{-6}$, während die obenerwähnten Messungen an Mangan technischen Reinheitsgrades den Wert $\beta = 30{,}8 \cdot 10^{-6}$ ergaben. Für β-Mangan wird der Ausdehnungskoeffizient zwischen 20° und 760° C zu $\beta = 42 \cdot 10^{-6}$ berechnet, wobei für die Temperatur von 20° eine Aufnahme von abgeschrecktem β-Mangan zugrunde gelegt wurde.

Zahlentafel III

Hochtemperaturaufnahmen an 99,95proz. *Mn*.

α-Mangan $t = 725°$ C			β-Mangan $t = 760°$ C		
Σh_i^2	$\sin^2\theta$	a in Å	Σh_i^2	$\sin^2\theta$	a in Å
18	0,202	9,133	9	0,198	6,502
22	0,247	9,120	10	0,221	6,490
24	0,269	9,117	11	0,244	6,487
26	0,292	9,118	20	0,443	6,486
48	0,539	9,121	24	0,532	6,485
54	0,606	9,120	27	0,600	6,487
62	0,697	9,124	29	0,642	6,489
68	0,764	9,122	41	0,907	6,489
72	0,808	9,120	Mittel $a = 6{,}488 \pm 0{,}005$ Å		
74	0,830	9,120			
Mittel $a = 9{,}121 \pm 0{,}004$ Å					

Kammerradius 60,0 mm
FeK_α-Strahlung.

Die Hochtemperaturaufnahmen zeigen, daß die an abgeschreckten Präparaten ermittelten Gitterstrukturen tatsächlich mit den bei hohen Temperaturen beständigen Phasen, abgesehen von der thermischen Ausdehnung der Gitterkonstanten, identisch sind.

b) Debye-Scherrer-Aufnahmen an abgeschreckten Proben

Zu der nach den Ergebnissen der thermischen und elektrischen Untersuchungen wünschenswerten röntgenographischen Untersuchung der Phasenhysterese ist es erforderlich, daß die zu untersuchende Probe auf hohe Temperatur gebracht wird und dann beim Abkühlen kurz unterhalb des bei der Erwärmungskurve beobachteten Umwandlungspunktes röntgenographisch untersucht wird. Wegen der starken Oxydationsgefahr bei hohen Temperaturen und wegen der langen Belichtungsdauer, etwa 4 Stunden, während der die unter ihrem Umwandlungspunkt unterkühlte Phase wahrscheinlich nicht stabil bleibt, wurden diese Versuche an abgeschreckten Präparaten ausgeführt. Das Manganpulver wurde zu diesem Zweck in ein kleines Quarzröhrchen (1 mm ⌀, 0,1 mm Wandstärke) gefüllt, das hochevakuiert, schwach ausgeheizt und dann unter Hochvakuum abgeschmolzen wurde. In derartigen Röhrchen konnte das Manganpulver kurzzeitig ohne die geringste Oxydation bis zur Temperatur seines Schmelzpunktes erhitzt werden. Zur Untersuchung der Hysterese der α-β-Umwandlung wurde das Quarzröhrchen mit dem Manganpulver in einem elektrischen Ofen langsam auf 800° C erhitzt und eine halbe Stunde lang auf dieser Temperatur gehalten. Das Thermoelement befand sich direkt am Quarzröhrchen. Die Temperatur wurde sodann langsam bis 710° erniedrigt; durch rasches Auskippen aus dem Porzellantiegel wurde das

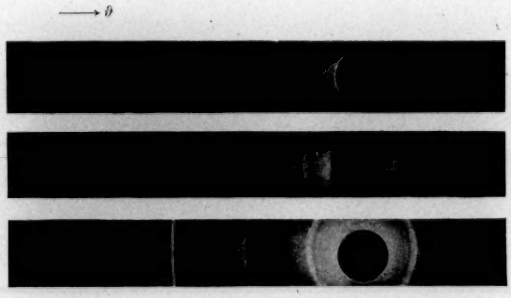


Abb. 6. Debye-Scherrer-Diagramme von reinem Mn (99,95 proz. Reinheitsgrad).
α-Mn : $a_{20^\circ C} = (8{,}895_5 \pm 0{,}000_7)$ Å. β-Mn : $a_{20^\circ C} = (6{,}291_0 \pm 0{,}000_6)$ Å.

Quarzröhrchen mit dem Manganpulver im Wasser abgeschreckt. Ein nach Zerstörung des Quarzröhrchens an dem darin enthaltenen Pulver aufgenommenes Röntgendiagramm ist identisch mit der Aufnahme an reinstem β-Mangan. Eine zweite Probe im Quarzrohr wurde nach längerem Erwärmen bis 800° C langsam auf 640° C abgekühlt und dann abgeschreckt. Das Pulverdiagramm liefert bei dieser Probe ein reines α-Gitter.

Die röntgenographischen Messungen bestätigen also ebenfalls die bei thermischen und elektrischen Messungen beobachtete Unterkühlung der β-Phase, die α-β-Umwandlung des 99,95prozentigen Mangans liegt beim Abkühlen zwischen 640° und 710° C, während die thermischen und elektrischen Beobachtungen an 95prozentigem Mangan für den unterkühlten Umwandlungspunkt Temperaturen von 640° bis 650° C ergeben hatten.

Da auch eine Untersuchung der β-γ- und γ-δ-Umwandlung des Mangans geplant war, die dann aber aus äußeren Gründen abgebrochen werden mußte, wurde auch eine im Quarzrohr befindliche Probe von 1120° C abgeschreckt. Das Röntgendiagramm dieser Probe lieferte ein reines β-Gitter, das mit dem des von 710° abgeschreckten Präparates vollkommen übereinstimmt. Demnach muß die Existenz der in der Literatur erwähnten[1]) kubisch flächenzentrierten γ-Phase zwischen etwa 1060° und 1160° in Frage gestellt werden. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß auch Sekito (l. c.), der Manganproben von 1150° C abgeschreckt hat, auf seinen Diagrammen keine Anzeichen einer neuen Phase gefunden hat, sondern nur gemischte β-α-Interferenzen.

Dem einen von uns (J.) wurde die Durchführung der Arbeit durch Gewährung eines Stipendiums der Deutschen Forschungsgemeinschaft ermöglicht, wofür auch an dieser Stelle gedankt wird. In gleicher Weise schulden wir den Herren v. Steinwehr und A. Schulze für manche Anregungen und Unterstützungen Dank.

Zusammenfassung

Es wird durch Messung der thermischen Ausdehnung, der elektrischen Leitfähigkeit und durch Röntgenstrukturbestimmungen sowohl bei hoher Temperatur als auch an abgeschreckten Proben von Mangan gezeigt, daß der bei früheren thermischen Messungen beobachtete Haltepunkt bei 682° auf eine bei der Abkühlung der β-Phase auftretende Unterkühlung dieser Phase zurückzuführen ist. Beim Abkühlen wurde der α-β-Umwandlungspunkt bei 95prozentigem Mangan zwischen 640° und 650° C, bei 99,95prozentigem Mangan zwischen 640° und 710° C gefunden. Beim Erhitzen lag der Umwandlungspunkt des 95prozentigen Mangans zwischen 750° und 800° C.

Berlin-Charlottenburg, Dezember 1937.

(Eingegangen 23. April 1938)

1) G. Grube, K. Bayer und H. Bumm, l. c.; E. Persson und E. Öhmann, l. c.

Über Kennlinien am System Kupfer-Kupferoxydul-Kupfer[1])

Von Erich Wehner

Einleitung und Problemstellung

Die Frage, ob an der Grenze von Kupferoxydul gegen irgendwelche aufgebrachte Metalle eine ähnliche Sperrwirkung auftritt wie die an der Grenze vom Mutterkupfer zur aufgewachsenen Oxydulschicht, wurde erstmalig von Duhme und Schottky[2]) beantwortet. Die Existenz der fraglichen Sperrwirkung wurde erwiesen für alle Systeme: massives Kupferoxydul-Metall. 1931 finden wir ausführliche Ergebnisse der Untersuchungen von Schottky, Störmer und Waibel[3]). In dieser Arbeit wird nun des öfteren auf das 1921 auf der Prager Physikertagung von Zenneck aufgeworfene Problem des Symmetrieparadoxons beim Kupfer-Kupferoxydulgleichrichter mit aufgepreßter Kupfergegenelektrode eingegangen. Bei den zwei gegeneinander geschalteten Systemen Kupfer-Kupferoxydul dürfte doch an sich keine so überwiegende Gleichrichterwirkung zu erwarten sein, wie sie in der Tat im Sinne der Sperrwirkung der Kombination Mutterkupfer-Oxydul im allgemeinen beobachtet wird. Es wird zugegeben, daß zwar kein qualitativer, wohl aber ein etwa durch verschiedene Beschaffenheit des Oxyduls oder des eigentlichen Kontaktes an beiden Grenzflächen bedingter enormer quantitativer Unterschied bestünde. Jedoch kann durch geeignete Wahl der Versuchsbedingungen, wie kleine Berührungsfläche der Gegenelektrode und geringer Aufsatzdruck erreicht, werden, daß die Sperrwirkung an der Oberfläche des Oxyduls die an der Grenze zum Mutterkupfer sogar überwiegt.

In der vorliegenden Arbeit soll nun am System Kupfer-aufgewachsenes Oxydul-aufgesetzte

1) Dissertation Halle.

2) Duhme und Schottky, Naturwiss. **18**, 735, 1930, Nr. 33.

3) Schottky, Störmer und Waibel, Zeitschrift f. Hochfrequenztechnik **37**, 162 und 175, 1931.

Kupferelektrode die sich aus diesen beiden gegeneinander arbeitenden Sperrwirkungen im Zusammentreffen ergebende resultierende Gleichrichtung und der spezielle Fall des Gleichgewichts der Kombination, in dem also beide Teileffekte einander aufheben, in Abhängigkeit von Spannung, Druck und Berührungsfläche der Gegenelektrode untersucht werden.

1. Die Versuchsanordnung

Die ersten Versuche mit einer Kupferspitze als Gegenelektrode, die durch die Ausdehnung horizontal gespannter, elektrisch zu heizender Drähte aufgesetzt wurde, bestätigten, daß bei kleinen Flächen und geringen Drucken die Gleichrichtung der Kombination in der Weise vor sich geht, daß die Elektronenleitung in Richtung Gegenelektrode-Oxydul-Mutterkupfer besser erfolgt als umgekehrt, entgegen der technischen Verwendung des Kupferoxydulgleichrichters. Innerhalb des verwendeten Spannungsbereichs von 0–4 Volt zeigten sich keinerlei Besonderheiten, als daß bei geringen Belastungen oder durch heftigen Aufsatz der Spitze allein schon diese Gleichrichtung schlechter wurde. Der wichtigste Beitrag zu ihrer Beeinflussung schien also die Veränderung des Druckes zu sein. Da nun bei diesen Versuchen der Aufsatzdruck infolge mechanischer und thermischer Störungen der Hitzdrahtanordnung schlecht definiert war, konnte keine ausreichende Reproduzierbarkeit erreicht werden. Es wurde daher eine Apparatur entwickelt, die meßbare und reproduzierbare Aufsatzdrucke anzuwenden gestattete. Als Gleichrichter diente eine Kupfer-Kupferoxydulplatte (*Gl*) von 50 × 50 mm² mit einem zentralen Loch von ungefähr 8 mm Durchmesser (Fig. 1).

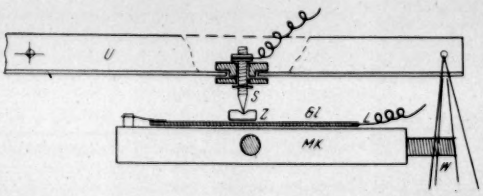


Fig. 1. Die Versuchsanordnung

Eine seitlich herausragende Kupferlamelle (*L*) gestattete die Stromzuführung zur Mutterkupferplatte, die beiderseitig mit einer Oxydulschicht überzogen war. Als Gegenelektroden wurden die planpolierten Kreisflächen mehrerer massiver Kupferzylinder (*Z*) von etwa 4 mm Höhe und verschiedenen Radien (bis zu etwa 5 mm aufwärts) verwendet. Die Stromzufuhr zu diesen Zylindern ermöglichte eine Kupferspitze (*S*), die isoliert durch einen als Waagebalken ausgebildeten Hebel mit U-förmigem Querschnitt (*U*) hindurchgeführt war und auf die Kupferzylinder aufgesetzt wurde. Kleine zentrische Bohrungen auf den Zylindern und ein Mikrometerkreuz (*MK*), das die Gleichrichterplatte (*Gl*) trug, gestatteten es, die Gegenelektroden an einer bestimmten Stelle der Oxydulschicht aufzusetzen. Der Hebel trug an derselben Seite eine Waagschale (*W*), deren Belastung die verschiedenen Aufsatzdrucke ergab. Am anderen Arm des Hebels war ein Gegengewicht zur Kompensation des einseitigen Eigengewichtes angebracht. Die Gewichte der Zylinder konnten gegenüber den angewendeten Aufsatzdrucken vernachlässigt werden.

Zur Messung wurde eine Potentiometerschaltung für Gleich- und Wechselspannung verwendet. In den Stromkreis des Gleichrichters war als Meßinstrument ein Galvanometer geschaltet sowie ein Kommutator, der den Strom in beiden Richtungen durch den Gleichrichter führte.

Bei einem Zylinderradius von 4 mm und 500 g Aufsatzkraft (9,95 g/mm²) ergab die Spannung von 0,18 Volt nach jeweiligem Wechsel der Stromrichtung im Gleichrichterkreis Ströme, die sich sofort nach dem Anlegen der Spannung stets auf denselben Endwert einstellten. Dann wurden die Stromwerte nach vorangegangener Spannungserhöhung (dreifach) mit den Werten bei der ursprünglichen Spannung verglichen. Dabei traten keine Abweichungen auf. Eine Spannungserhöhung bis zu 2 Volt brachte zwar meistens erstmalig eine Stromerhöhung von maximal 3 Proz., wenn auf die Ausgangsspannung zurückgegangen wurde. Dieser Wert aber blieb dann nach weiteren Spannungsänderungen unverändert. Daraus folgt, daß die Aufnahme einer Strom-Spannungscharakteristik bei konstanten Werten für Zylinderradius und Druck an ein und derselben Stelle der Oxydulfläche, für zunächst einmaligen Aufsatz der Gegenelektrode, ausführbar und gut reproduzierbar ist.

Weiterhin mußte der Einfluß einer vorübergehenden Änderung des Aufsatzdruckes festgestellt werden. Dabei ergaben sich nach einer Mehrbelastung von 250 g bei einer Ausgangskraft von 500 g Abweichungen nach oben von weniger als 5 Proz., und durch vorsichtiges Aufsetzen der Gewichte auf die Waagschale ließ sich die Fehlergrenze sogar noch weiter herabsetzen. Danach ist es nun möglich, unter denselben

Voraussetzungen, die für die Aufnahme einer Strom-Spannungscharakteristik galten, wie Konstanz des Zylinderradius und Beibehaltung der Aufsatzstelle der Gegenelektrode, die Abhängigkeit des Stromes vom Aufsatzdruck zu untersuchen. Wurde aber die Belastungsänderung durch Aufheben der Spitze vom Zylinder bewirkt, so war infolge von Verschiebungen des Zylinders und von Erschütterungen mit einer Abweichung von mindestens 10 Proz. bestimmt zu rechnen.

Diese letzte Tatsache weist nun schon darauf hin, daß Ortsveränderungen des Zylinders weitgehend die Ströme beeinflussen. Die Oberflächenstruktur und vielleicht auch die Dicke der Oxydulschicht sind von Punkt zu Punkt in den einzelnen Gebieten verschieden. Wenn auch die Zylinder vor jeder Meßreihe neu planpoliert wurden, so konnte doch nichts über den Grad der Ebenheit der Oxydulfläche ausgesagt werden. Daher ergab sich, daß nach einem Neuaufsatz der Zylinder sogar ohne Verstellung des Mikrometerkreuzes Abweichungen von 20 Proz. und mehr auftraten. Hieraus ersieht man die Schwierigkeit der Aufnahme einer Abhängigkeit des Stromes von der Berührungsfläche der Gegenelektrode. Die oftmalige Verwendung vieler Zylinder mit sich nur wenig unterscheidenden Radien lieferte jedoch durch Mittelung noch bestimmte, charakteristische Ergebnisse. Für manche Betrachtungen genügte es allerdings, auf die Messung dieser voneinander so abweichenden Stromwerte zu verzichten, indem durch kleinste Verschiebungen und Drehungen der Zylinder für eine Stelle die günstigste Berührungsfläche und somit maximale Ströme bestimmt wurden. Durch dieses Verfahren konnte die Fehlergrenze wieder um einige Prozente herabgesetzt werden. Dabei zeigte sich dann eine Abhängigkeit der Reproduzierbarkeit vom Radius und besonders vom Druck. Mit abnehmendem Radius und hauptsächlich mit wachsendem Aufsatzdruck sank die Fehlergrenze. Es empfahl sich also, für Meßreihen mit verschiedenen Zylinderradien höhere Drucke zu verwenden.

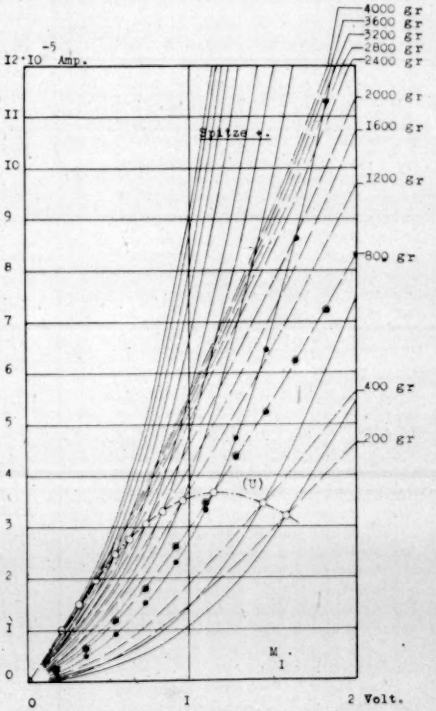


Fig. 2. Gleichstromcharakteristik, mit der Aufsatzkraft als Parameter. (*U*) die Verbindungslinie der Umkehrpunkte in der resultierenden Gleichrichtung (Meßreihe M_1). (Meßpunkte der Übersichtlichkeit wegen nur für ein Kurvenpaar eingetragen.)

2. Gleichstromkennlinien

In Fig. 2 ist nun eine Gleichstrom- (Strom-Spannungs-) Charakteristik wiedergegeben (Meßreihe M_1). Die ausgezogenen Kurven (—) verbinden die Meßpunkte positiver Spitze, während die gestrichelten (---) mit negativer Spitze aufgenommen worden sind. Als Parameter der beiden Kurvenscharen ist die Aufsatzkraft (K) gewählt, die jeweils an die gestrichelte Kurve angeschrieben ist. Der Zylinderradius betrug 2,5 mm. — Auffällig ist die Häufung der Kurven bei wachsendem Druck längs des ganzen Spannungsbereiches von 0–2 Volt. Sie laufen bis zu Spannungen von $\pm$ 0,2 Volt so weitgehend geradlinig, daß die Widerstände bei der Spannung Null

$$R_0 = \frac{I}{\left(\frac{dI}{dV}\right)_{V=0}} = \frac{I}{\text{Tangentenrichtung}}$$

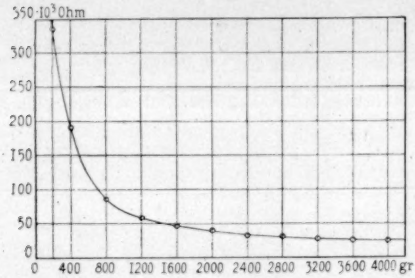


Fig. 3. Die Widerstände bei der Spannung Null in Abhängigkeit von der Aufsatzkraft $[R_0 = R_0(K)]$.

mit genügender Annäherung aus dem Differenzenquotienten

$$R_1 = \frac{1}{\left(\frac{I_1 - I_0}{V_1 - V_0}\right)} = \frac{1}{\left(\frac{I_1}{V_1}\right)}$$

(für $V_1 \angle$ 0,2 Volt)

berechnet werden können. Fig. 3 zeigt dann deren Abhängigkeit von der Aufsatzkraft und läßt erkennen, daß der Widerstand, der besonders unterhalb 1000 g Aufsatzkraft sehr stark druckabhängig ist, sich oberhalb 3000 g einem für diesen Zylinderradius charakteristischen Grenzwerte nähert.

Trägt man nun die Ströme gegen die Aufsatzkräfte auf mit den Spannungen als Parameter (Fig. 4), so zeigt der mit wachsendem Druck flacher werdende Kurvenverlauf, daß insbesondere bei negativer Spitze die Widerstände über den ganzen Spannungsbereich mit wachsendem Druck abnehmen.

Aus Fig. 2 ist weiterhin zu ersehen, daß anfänglich Elektronenstrom Gegenelektrode-Oxydul-Mutterkupfer (Komponente k_2) den entgegen gerichteten (k_1) überwiegt. Dann erfolgt je nach der Aufsatzkraft bei einer anderen Spannung eine Umkehr der Gleichrichtung, so daß bei hohen Spannungen und Drucken die Komponente k_1 wesentlich größer ist als k_2, was der üblichen technischen Verwendung des Kupferoxydulgleichrichters entspricht.

Jeder Umkehrpunkt U ist nun durch die drei Größen Umkehrspannung V_u, Umkehrstrom I_u und Umkehraufsatzkraft K_u bestimmt. (K_u kann im Rahmen allgemeiner Betrachtungen durch den ihr bei konstantem Zylinderradius proportionalen Umkehrdruck p_u ersetzt werden.) Die beiden ersten können dabei zu dem Umkehrwiderstand $R_u = \frac{V_u}{I_u}$ zusammengefaßt werden.

Über die Folge der Umkehrpunkte können nun gemäß Fig. 2 folgende Aussagen gemacht werden. Ihr geometrischer Ort (U) ist eine Kurve, die durch den Anfangspunkt des Koordinatensystems geht. Der Verlauf ist in dessen Nähe der einer Geraden. Das heißt aber, daß mit steigendem Aufsatzdruck p oder, was hier dasselbe bedeutet, mit fallender Spannung V der Umkehrwiderstand R_u sich einem unteren Grenzwerte $R_{u\,min}$ nähert. Im vorliegenden Falle bestimmt sich dieser kritische Wert zu 21 800 Ohm.

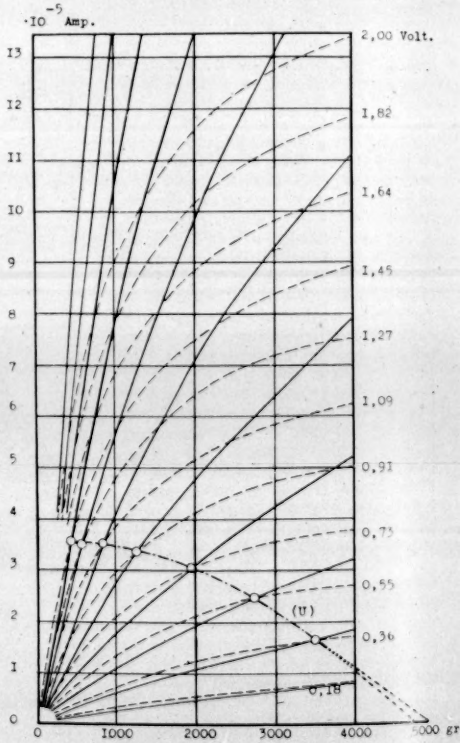


Fig. 4. Strom-Aufsatzkraftcharakteristik mit der Spannung (positiver und negativer Spitze) als Parameter. Die Extrapolation der Umkehrpunktsfunktion ergibt für $I_u = 0$ die kritische Umkehraufsatzkraft $K_{u\,max}$.

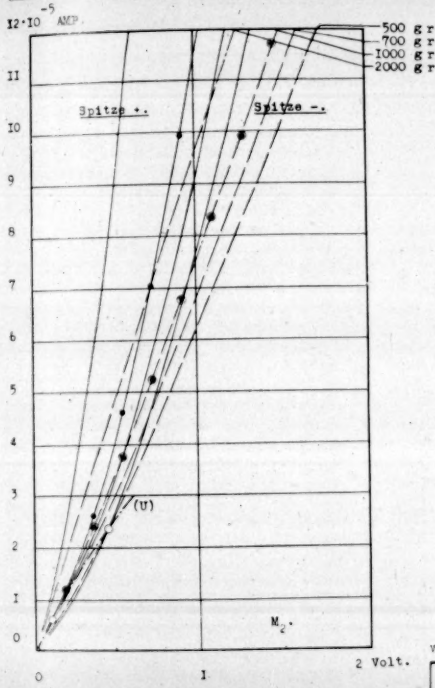


Fig. 5. Gleichstromcharakteristik mit der Spannung als Parameter (Meßreihe M_2). Der Maßstab ist gleich dem von Fig. 2 (Meßreihe M_1). (Die Meßpunkte sind der Übersichtlichkeit wegen wieder nur für ein Kurvenpaar eingetragen.)

Er wird von R_0 auch für die großen Aufsatzkräfte nicht erreicht oder gar unterschritten (Fig. 3: 25000 Ohm). Das scheint die Voraussetzung dafür zu sein, daß bei allen Aufsatzkräften eine Umkehr der Gleichrichtung auftritt.

Bei einer weiteren Meßreihe M_2 (Fig. 5) mit einer Gegenelektrode vom Zylinderradius 4 mm tritt nämlich bei den Aufsatzkräften 1000 und 2000 g keine Umkehr der Gleichrichtung mehr auf. Hier überwiegt vielmehr die Komponente k_1 von vornherein. Dabei beträgt der Grenzwert des Umkehrwiderstandes mit 16700 Ohm zwar weniger als im vorigen Beispiel, auf der anderen Seite liegt aber hier, wie die größere Steilheit der Kurven bei gleichem Maßstab wie in Fig. 2 erkennen läßt, der Grenzwiderstand von R_0 ebenfalls tiefer, und zwar so viel, daß er den Grenzumkehrwiderstand unterschreitet. Diese zweite Meßreihe gestattet nun sogar, eine für den Zylinderradius bestimmte kritische Umkehraufsatzkraft anzugeben, $K_{u\,max}$, oberhalb deren es nicht mehr möglich ist, durch irgendeine Wahl der Spannung die resultierende Gleichrichtung $k_1 \angle k_2$ zu erzielen. Der Umkehrpunkt für diese Aufsatzkraft bzw. den entsprechenden Aufsatzdruck ist der Koordinatenursprung. Der dazugehörige Widerstand entspricht demnach der Tangente an die Kurve der Umkehrpunkte, hier wird also $R_0 = R_{u\,min}$.

Die Extrapolation der dazugehörigen kritischen Aufsatzkraft bei der ersten Meßreihe M_1 (für M_2 liest man aus Fig. 5 $K_{u\,max}$ zu etwa 800 g ab) geschieht zweckmäßigerweise in der Fig. 4. Man braucht nur die Kurve der Umkehrpunkte zu verlängern, bis sie die Abszissenachse schneidet, bis also die Umkehr bereits beim Strom Null eintritt. Man findet so bei der ersten Meßreihe M_1 mit dem Elektrodenradius 2,5 mm für diese Aufsatzkraft etwa 5000 g. Im Vergleich mit dem Wert bei der Meßreihe M_2 mit einem Elektrodenradius von 4 mm, etwa 800 g, ersieht man, daß die kritischen Umkehrdrucke mit wachsendem Elektrodenradius sehr schnell sinken.

Die Extrapolation ist noch genauer, wenn man die Umkehrströme

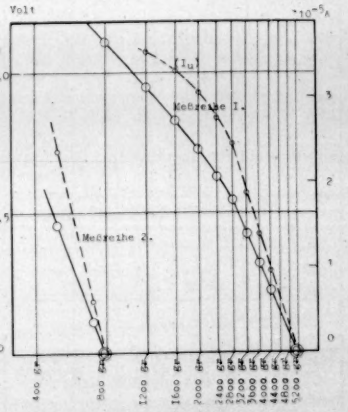


Fig. 6. Umkehrströme (---) und Umkehrspannungen (—) in Abhängigkeit vom Log der Aufsatzkraft. Die Extrapolation der Funktion bis zu den Werten $I_u = 0$ bzw. $V_u = 0$ ergibt die kritischen Umkehraufsatzkräfte für beide Meßreihen.

oder, da in der Nähe des kritischen Druckes der Umkehrwiderstand konstant ist, auch die Umkehrspannungen gegen den Log der Aufsatzkraft aufträgt (Fig. 6). Es ergeben sich so durch Verlängerungen von in dem fraglichen Gebiet geradlinigen Umkehrkurven für die beiden Meßreihen die Aufsatzkräfte 5200 bzw. 780 g und daraus die Drucke 2,65 bzw. 0,157 g/cm².

3. Wechselstromkennlinien

Eine Möglichkeit, über das Maß der Gleichrichtung eine Aussage machen zu können, bietet die Untersuchung der Differenzkurve $d = k_1 - k_2$. Ihre direkte experimentelle Bestimmung ist durchführbar, da die Werte sofort durch das Galvanometer angezeigt werden, wenn Wechselspannung an das Gleichrichtersystem angelegt wird. Die Aufnahme einer solchen Wechselstromcharakteristik ist in Fig. 7 wiedergegeben. Der Zylinderradius betrug wieder 2,5 mm (zu Meßreihe M_1). Das Bild bestätigt alle mit Gleichspannung bereits festgestellten Gesetzmäßigkeiten. Die Kurven verschieben sich mit wachsendem Druck nach kleinen Spannungen und häufen sich dort. Entsprechend wandern auch die Umkehrspannungen, die hier durch die Schnittpunkte der Kurven mit der Abszissenachse gegeben werden, nach links, ohne aber den Nullpunkt zu erreichen. Bei allen Kurven tritt also zuerst die der technischen Verwendung entgegengesetzte Gleichrichtung auf.

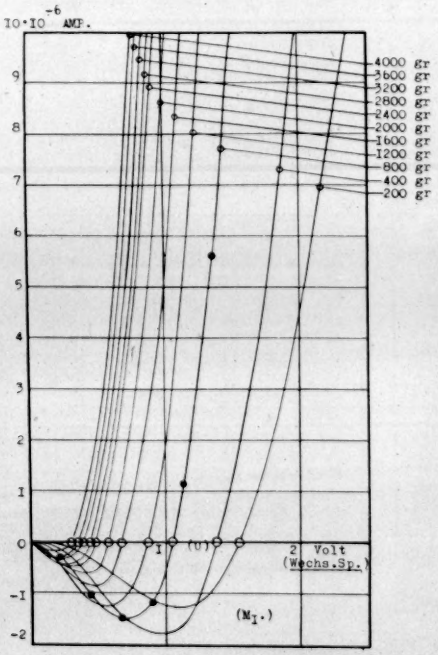


Fig. 7. Wechselstromcharakteristik mit der Aufsatzkraft als Parameter zur Meßreihe M_1.

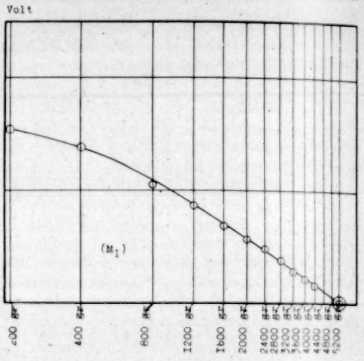


Fig. 8. Die Umkehrspannungen in Abhängigkeit vom Log der Aufsatzkraft. Die Extrapolation auf $V_u = 0$ ergibt die kritische Umkehraufsatzkraft.

Wird die Umkehrspannung gegen den Log des Druckes (bzw. der Aufsatzkraft) aufgetragen, so gestattet die Kurve wieder auf den kritischen Druck zu extrapolieren, oberhalb dessen keine Umkehr der Gleichrichtung mehr erfolgt. Die Extrapolation führt auf denselben Wert (5200 g) wie die Gleichstrommessungen (Fig. 8).

Nach Aussage der Wechselstromkurven (Fig. 7), die den Differenzstrom für beide Richtungen als Funktion der Spannung darstellen, wird dieser Strom in der Umgebung des Umkehrpunktes durch eine lineare Funktion

$$dI = m \cdot dV$$

dargestellt. m bedeutet dabei die Differenz der Leitfähigkeiten für beide Stromrichtungen,

$$m = \frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2},$$

und liegt bei nicht zu hohen Aufsatzdrucken, bei denen die Umkehrspannung zwischen 1 und 2 Volt liegt, in der Größenordnung 10^{-5} Ohm^{-1}. Das heißt, zu einer Änderung der Grundwechselspannung V_u um $d\,V = \pm 0{,}01$ Volt ergibt sich eine

Stromabweichung von etwa $\pm 10^{-7}$ Ampere. Da diese Stromänderung vom Grundstrom $I_u = 0$ ausgeht, kann das Galvanometer sehr empfindlich gemacht werden. Das verwendete Instrument (Siem. 300, 10000) gestattete bequem, diese Messungen innerhalb einer Charakteristik, also ohne zusätzliche Druck- oder Temperaturänderungen, durchzuführen. Die Beobachtung der entsprechenden Ausschläge in der Gegend von 10^{-8} Ampere und weniger ist schwieriger, da der Grundwechselstrom zu V_u ein Zittern des Lichtfleckes von fast der fraglichen Größenordnung des zu erwartenden Ausschlages hervorruft. Außerdem kommt als weitere und wesentliche Schwierigkeit hinzu, daß bei dieser hohen Empfindlichkeit der Anordnung mechanische Störungen wie Erschütterungen den Umkehrpunkt nicht konstant sein lassen oder gar plötzlich außerhalb des eingestellten Meßbereiches verlagern. Auf diese Weise können daher umgekehrt in der Nähe vom Umkehrpunkt leicht kleine Druckänderungen sichtbar gemacht werden.

4. Flächenabhängigkeiten

Im folgenden Teil kommt noch r, der Elektrodenradius, als weitere Variable hinzu. Auf die Schwierigkeit der Durchführung der notwendigen Messungen wurde schon im Anfang hingewiesen. Nach der Methode der Aufsuchung von Maximalstromwerten für eine Stelle durch kleinste Drehungen und Verschiebungen ergab sich zunächst eine Stromabhängigkeit vom Radius unter Beibehaltung von Spannung (Gleichspannung) und Aufsatzdruck.

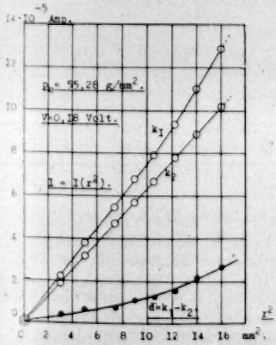


Fig. 9. Abhängigkeit der beiden Stromkomponenten und ihrer Differenz von der Berührungsfläche der Gegenelektrode für konstante Werte von Aufsatzdruck ($p = 55{,}28$ g/mm²) und Spannung ($V = \pm 0{,}18$ Volt), $I = I(r^2)$. Bestimmung durch Aufsuchung maximaler Stromwerte.

So stellt Fig. 9 den Zusammenhang zwischen den beiden Stromkomponenten und der Elektrodenfläche bei einem Druck von 55,28 g/mm² und einer Gleichspannung von $\pm$ 0,18 Volt dar.

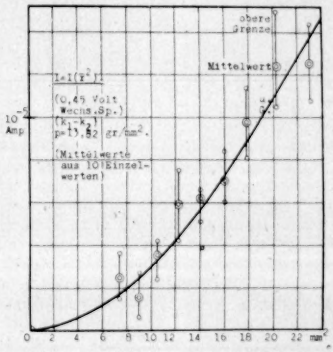


Fig. 10. Bestimmung der Abhängigkeit der Differenzfunktion $k_1 - k_2$ von der Berührungsfläche der Gegenelektrode mittels Wechselstrom durch Mittelung von Einzelwerten bei konstantem Aufsatzdruck ($p = 13{,}82$ g/mm²) und konstanter Spannung ($V = 0{,}45$ Volt).

Da der Aufsatzdruck verhältnismäßig hoch gewählt wurde, um die Fehlergrenze möglichst herabzusetzen, und zugleich die Widerstände durch die Aufsuchung des günstigsten Kontaktes sehr klein sind, ist überall bereits $k_2 \angle k_1$. Die Kurve der Stromwerte für die Richtung k_2 verläuft in dem untersuchten Bereich linear, k_1 dagegen nicht. (Doch nimmt die Möglichkeit der Reproduzierbarkeit mit wachsendem r sehr schnell ab.) Daher stellt die Differenz der Ströme, die in der Fig. 9 mit eingetragen ist, keine lineare Funktion dar.

Unter Anwendung von Wechselströmen gelang es, durch Mittelung von Einzelwerten an Stelle der Aufsuchung der maximalen Stromwerte mit genügender Genauigkeit bei einem noch viermal kleineren Druck (13,82 g/mm²) eine solche Differenzkurve direkt aufzunehmen (Fig. 10).

5. Materialuntersuchungen

In der letzten Meßreihe soll untersucht werden, inwieweit die Charakteristiken sich ändern oder gar grundlegende Abweichungen auftreten, wenn nicht wie bisher nur Kupferzylinder, sondern auch solche aus anderen Metallen, wie Messing und Eisen, als Gegenelektroden verwendet werden.

Vorerst sei nun bemerkt, daß auch bei diesen beiden Metallen dieselben Grunderscheinungen zu beobachten sind. Es treten in der Gleichrichtung ebenfalls Umkehrpunkte auf, und die Kennlinien nehmen für Gleichstrom sowohl wie für Wechselstrom den bereits von den Kupferzylindern bekannten Verlauf. Die Quotienten der beiden Stromkomponenten erreichen in den entsprechenden Gebieten Werte von der gleichen Größenordnung. Die Druckabhängigkeiten befolgen dieselben Gesetzmäßigkeiten.

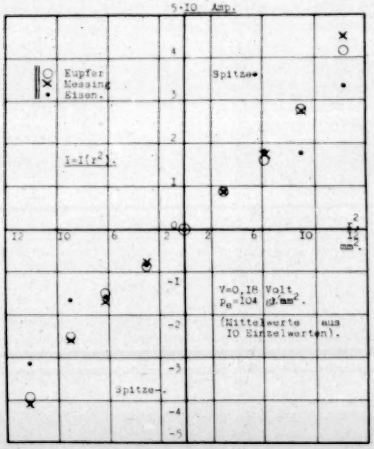


Fig. 11. Abhängigkeiten der Ströme von der Berührungsfläche der Gegenelektrode, an verschiedenen Materialien untersucht. Bestimmung durch Mittelung von Einzelwerten bei konstantem Aufsatzdruck ($p = 104$ g/mm²) und konstanter Spannung ($V = 0{,}18$ Volt Gleichspannung).

In Fig. 11 sind (entsprechend Fig. 9) für die drei Stoffe die Abhängigkeiten der beiden Stromkomponenten von der Berührungsfläche der Gegenelektrode für feste Parameterwerte von Spannung (0,18 Volt) und Druck (104 g/mm²) wiedergegeben. Die Meßpunkte wurden wie bei der Fig. 10 durch Mittelung einer Zahl von Einzelwerten gefunden. (Trotz Verdoppelung des Aufsatzdruckes gegenüber dem zur Meßreihe von Fig. 9 gehörigen ergaben sich nur halb so große Beträge wie bei den Maximalströmen.) Innerhalb der Fehlergrenze zeigt sich hier derselbe Verlauf der beiden Komponenten mit der Vergrößerung der Elektrodenfläche. Es besteht eine sehr weitgehende Übereinstimmung der Verhältnisse für Kupfer und Messing. Die Werte für Eisenzylinder streuen zwar erheblich. Doch kann gesagt werden, daß auch diese Werte noch innerhalb der mit dem Elektrodenradius sehr stark wachsenden Fehler liegen, so daß die Ergebnisse die von Duhme und Schottky[1]) in der eingangs erwähnten Arbeit ausgesprochene Vermutung, daß die effektive Kontaktfläche maßgebender sei als das Material, bestätigen.

Diese Bedeutung der effektiven Kontaktfläche gibt jetzt ohne weiteres eine anschauliche Erklärung dafür, daß die Reproduzierbarkeit der Untersuchungen mit abnehmendem Zylinderradius und wachsendem Aufsatzdruck rasch zunimmt, zwei Bedingungen, die eben mehr vollständige Berührung, d. h. Übereinstimmung von der durch die geometrische Beschaffenheit der Gegenelektrode bedingten Aufsatzfläche mit der wirklichen, garantieren. Aus demselben Grunde erscheint es auch unmöglich, auf diese Weise etwas über die Umkehr der Gleichrichtung bei variablem Zylinderradius oder verschiedenen Materialien aussagen zu können, da diese Erscheinung gerade neben kleinen Elektrodenflächen kleine Drucke verlangt. Diesem Mangel wäre an sich dadurch zu begegnen, daß statt der benutzten, verhältnismäßig rauhen Oxydulplatte eine polierte zur Verwendung käme. Doch würde hiermit, nach den Erfahrungen von Schottky, Störmer und Waibel in der a. a. O. zitierten Arbeit, die Gleichrichtung an der Trennfläche Oxydul-Gegenelektrode im wesentlichen beseitigt werden, so daß das Gleichgewicht der beiden Gleichrichtungen im Umkehrpunkt nie beobachtet werden könnte.

Entsprechende Untersuchungen wurden mit derselben Apparatur an Selenplatten vorgenommen. Auch hier zeigten sich wie beim Kupferoxydul ähnliche Umkehrerscheinungen in der resultierenden Gleichrichtung. Sie messend zu verfolgen, war aber mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden, da die Ströme eine weit größere Abhängigkeit von der Zeit zeigten (Wandern des Umkehrpunktes), wodurch die Anwendung der bisherigen Meßmethodik unmöglich wurde.

6. Diskussion

Für die Diskussion der Ergebnisse sei zunächst auf die Reversibilität der Druckkennlinien hingewiesen. Im Gegensatz dazu erweisen sich bei Schottky[2]) die unter Verwendung von Quecksilber als Gegenelektrode aufgenommenen Charakteristiken als irreversibel, d. h. nach Rückgang auf die kleineren Anfangsdrucke bestanden unvermindert die Maximalströme fort. Hieraus kann mit Bestimmtheit gefolgert werden, daß

1) a. a. O.
2) Schottky, Physik. Zeitschr. **32**, 833, 1931.

die sogenannte Druckabhängigkeit in Wirklichkeit hauptsächlich nur eine Flächenabhängigkeit ist; das einmal fest in die Poren des Oxyduls gepreßte Quecksilber verbleibt dort nach Entlastung der Elektrode. Danach war bereits zu erwarten, daß die Größe des Sperrwiderstandes, sein Verhältnis zum Bahnwiderstand des Oxyduls und damit der Grad der Gleichrichtung wesentlich durch die Größe und die Art der Unterteilung der Kontaktfläche bestimmt sind.

Die Ursache für die in den dargestellten Untersuchungen beobachtete Reversibilität der Druckkennlinien muß daher in einer elastischen Oberflächenveränderung der Oxydulschicht oder der Gegenelektrode oder beider begründet gesucht werden. Dafür spricht auch die mit wachsendem Aufsatzdruck geringer werdende Druckabhängigkeit. Wegen der durch Ausmaß und Material bedingten Stabilität der Zylindergegenelektroden wird wohl im wesentlichen die Oxydulplatte verantwortlich sein. Ein geringer Grad von Irreversibilität nach vorübergehender Drucksteigerung ist auch hier noch erkennbar, wenn er auch den Betrag von einigen Prozenten nicht überschreitet und daher in Kauf genommen werden konnte.

Eine weitere Stütze für diese Auffassung bietet der Ausfall eines Versuches, der mit einem dünnen Kupferblättchen als Gegenelektrode unter Beibehaltung der sonst verwendeten Anordnung durchgeführt wurde. Dabei ergab eine stetige Drucksteigerung wohl wegen einer Aufwölbung des Blättchens in einigem Abstand von der Spitze eine entgegengesetzt gekrümmte Umkehrpunktskurve, so daß nun mit dieser Flächenverkleinerung tatsächlich eine Vergrößerung der Gleichrichterwirkung einhergehend beobachtet wurde.

Dazwischen stehen Versuche mit Verwendung von Zylindern mit sehr kleinen Radien oder der Spitze selbst als Gegenelektrode, die über längere Gebiete schon konstanten Umkehrwiderstand, den Grenzumkehrwiderstand $R_{u\,\min}$, ergeben.

Bereits in der a. a. O. zitierten Arbeit von Schottky, Störmer und Waibel[1]) ist deshalb der Gedanke, daß der Kontakt mit der Elektrode in allen Fällen, wo starke Sperrwirkungen auftreten, kein völlig flächenhafter ist, sondern sich auf mehr oder weniger große Bereiche beschränkt, zur Arbeitshypothese erwählt. Die Größe der Sperrwirkung kann in Zusammenhang gebracht werden mit der Kristallisationstendenz des Oxyduls und der Elektrode. Und zwar wird hiernach durch eine Feinaufrauhung der Oberfläche, sei es des Oxyduls oder der Gegenelektrode, die Berührungsfläche in kleinere Elementarbereiche unterteilt, was die Gleichrichtung begünstigt.

Wird aber die Anzahl der Berührungspunkte nicht durch Teilung derselben Ausgangsfläche bewirkt, sondern etwa durch Hinzunahme mehrerer neuer, so handelt es sich in der Tat um eine Flächenvergrößerung und somit um eine Verminderung der Gleichrichtung.

So zeigen die vorliegenden Untersuchungen, daß die Gleichrichterwirkung an der Trennfläche Oxydul-Gegenelektrode an die Größe des Übergangswiderstandes gebunden ist und mit dessen Vergrößerung durch Druck- bzw. Flächenverringerung und Spannungserniedrigung anwächst (und dabei eventuell die an der unteren Grenzschicht des Oxyduls überwiegt). Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit der Formulierung von Nordheim[1]), der in seiner Theorie der Detektorwirkung die Notwendigkeit hoher Widerstände für eine wirksame Gleichrichtung betont. Zufolge seiner Untersuchungen über den Aufbau der Sperrschicht beim Kupferoxydulgleichrichter deutet Waibel[2]) in Übereinstimmung mit Schottky die genannten Verhältnisse als Feldstärkeneffekt.

Zusammenfassung

1. Es wurden am System *Cu-Cu₂O-Cu* (Mutterkupfer-aufgewachsenes Oxydul-aufgesetzte Kupferelektrode, Zylinderform) Strom-Spannungs-, Strom-Aufsatzdruck- und Strom-Berührungsflächenkennlinien für Gleich- und Wechselspannung untersucht, wobei die Ergebnisse für beide Spannungsarten einander entsprachen.
2. Die Druckabhängigkeit der Ströme wurde für den ganzen Spannungsbereich, wenn auch bei beiden Richtungen in verschiedenem Maße, mit steigenden Drucken geringer.
3. Es traten zwei gegeneinander gerichtete Gleichrichtungen auf, die abwechselnd einander überwiegen können. Durch Veränderung von Spannung und Aufsatzdruck der Gegenelektrode konnte die eine stetig in die andere übergeführt werden, wobei genau definierte Umkehrpunkte in der resultierenden Gleichrichtung auftraten (Umkehrspannung V_u, Umkehrstrom I_u, Umkehrwiderstand R_u und Umkehrdruck p_u). Bei wachsender Spannung und konstanten Werten der übrigen Größen ist der Elektronenstrom in der Richtung Gegenelektrode - Oxydul - Mutterkupfer anfänglich der größere ($k_1 \angle k_2$).

1) a. a. O.

1) Nordheim, Zeitschr. f. Phys. **75**, 434, 1932.
2) Waibel, Wiss. Veröff. Siemens-Werke XV. 3 (1936) S. 75.

4. Bei konstantem Elektrodenradius (die Voraussetzung gilt auch für 5.) nähern sich die Umkehrdrucke p_u mit wachsenden Aufsatzdrucken p einem kritischen Werte $p_{u\,max}$, oberhalb dessen keine resultierende Gleichrichtung im Sinne $k_1 \angle k_2$ mehr möglich ist. Er wird am genauesten aus dem Zusammenhang Logar. Aufsatzdruck-Umkehrspannung durch Extrapolation ermittelt.
5. Die Umkehrwiderstände $R_u = \frac{V_u}{I_u}$ nehmen mit steigendem p ab bis zu einem kritischen Umkehrwiderstand $R_{u\,min}$, nach dessen Unterschreitung ebenfalls die Gleichrichtung $k_1 \angle k_2$ nicht mehr erreicht werden kann. In der Nähe von $p = p_{u\,max}$ ist R_u konstant.
6. Verschiedene Materialien als Gegenelektroden verwendet zeigten keine charakteristischen unterschiedlichen Merkmale.
7. Die Versuche ergaben wieder den bekannten proportionalen Verlauf von Gleichrichterwirkung und Übergangswiderstand an der Trennfläche Oxydul-Gegenelektrode, der auch den negativen Ausfall der Materialuntersuchungen zu erklären vermag.

Zufolge der Untersuchungen von Schottky über die irreversiblen Druckkennlinien bei *Hg*-Elektroden und seiner Deutung der Druck- als Flächenabhängigkeiten wurden zur Erklärung der Reversibilität der dargestellten Druckcharakteristiken elastische Veränderungen von Gegenelektrode und Oxydulplatte angenommen. Auch die gefundenen Flächenabhängigkeiten sind damit gut vereinbar.

Meinem verehrten Lehrer Herrn Dr. B. Claus danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und die freundliche Unterstützung, die er mir bei ihrer Durchführung erwies. Mein Dank gilt weiterhin Herrn Prof. Dr. G. Hoffmann und Herrn Dr. H. Pose für stete Anteilnahme am Fortgang der Untersuchungen. Schließlich fühle ich mich Herrn Prof. Dr. W. Kast, der mir beim Abschluß der Arbeit wertvollen Rat und mannigfache Unterstützung zuteil werden ließ, zu großem Danke verpflichtet.

Halle a. d. S., Institut für experimentelle Physik der Martin-Luther-Universität.

(Eingegangen 6. März 1938)

Theoretische und experimentelle Beiträge zur Frage der turbulenten Geschwindigkeitsverteilung[1])

Teil II

Von J. J. Sommer

Experimentelle Untersuchungen

Es ist bereits im 1. Teil dieser Arbeit[2]) bei den theoretischen Betrachtungen darauf hingewiesen worden, daß man für eine strengere Begründung der Überlegungen entweder umfassendere theoretische Untersuchungen oder experimentelle Ergebnisse heranziehen muß. Im Sinne der hier mehr auf das Anschauliche gerichteten Betrachtungsweise liegt es, die zweite Möglichkeit noch weiter zu verfolgen. In bezug auf die Frage, in welcher Richtung die Versuchsergebnisse liegen müssen, die für diesen Zweck brauchbar sein sollen, ist bereits im 1. Teil ausgesprochen worden, daß die Abhängigkeit der Strömung vom Druck eine solche Möglichkeit bietet.

Eine Durchsicht der experimentellen Literatur der Strömungserscheinungen auf die Frage der Druckabhängigkeit ergibt, wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, daß in dieser Hinsicht noch manche Lücke besteht. Die meisten Arbeiten dieser Richtung, die sich auf die Strömung bei vermindertem Druck beziehen, stehen im Zusammenhang mit der Bestimmung von Pumpgeschwindigkeiten und Fördermengen von Luftpumpen, d. h. man hat die Durchflußmengen pro Zeit- und Druckunterschiedseinheit in Abhängigkeit vom statischen Druck gemessen und das Ergebnis mit der theoretisch errechneten Durchflußmenge verglichen, wobei ein bestimmtes Geschwindigkeitsprofil zugrunde gelegt wurde[3]). Die Übereinstimmung bzw. Abweichung beider Resultate läßt dann einen Schluß über die Geschwindigkeitsverteilung zu, d. h. also hier über die Form des Geschwindigkeitsprofiles. So hat man auf diesem Umweg etwas über das Geschwindigkeitsprofil und damit über die Grenzschicht aussagen können. H. Ebert[4]) gibt in einem zusammenfassenden Bericht das Ergebnis dieser Versuche folgendermaßen wieder: Die Dicke der Grenzschicht wächst mit sinkendem statischen Druck so lange, bis sie die ganze Rohrweite erfüllt. Mit wachsender Grenzschichtdicke steigt auch der

1) Dieser Teil bildet zusammen mit Teil I die von der Greifswalder Philosophischen Fakultät genehmigte Habilitationsschrift.

2) Diese Zeitschrift **39**, 110–127, 1938.

3) M. Knudsen, Ann. d. Phys. **34**, 593–656, 1911; W. Gaede, Ann. d. Phys. (4) **41**, 289, 1913, sowie ausführl. Literaturverzeichnis bei H. Ebert (s. Anm. 4).

4) Physik. Zeitschr. **33**, 145 u. 453, 1932; Zeitschr. f. Phys. **85**, 561, 1933.

Wert der „kritischen" Reynoldsschen Zahl R_{krit} an, für die bei wachsender Strömungsgeschwindigkeit die laminare in die turbulente Strömung umschlägt. Erfüllt die Grenzschicht die ganze Rohrbreite, so geht $R_{krit} \to \infty$, d. h. es wird dann überhaupt unmöglich, eine turbulente Strömung zu erzeugen. Dieser Zustand tritt bei statischen Drucken auf, bei denen die freie Weglänge der Gasmoleküle kommensurabel wird mit der Rohrweite. Bei weiterer Druckverminderung treten dann neue Erscheinungen auf: das Gas gleitet an der Wandung und bleibt dort nicht mehr haften (Geschwindigkeitssprung an der Wand). Schließlich tritt vollkommen diffuse ungerichtete Reflexion an der Wandung auf, eine neue Grenzschicht bildet sich aus (Gebiet der Knudsen-Strömung). Im Rahmen unserer obigen Betrachtungen interessiert vor allem das erste geschilderte Druckgebiet, während die beiden anderen im wesentlichen durch rein gaskinetische Betrachtungen erfaßt werden[1]) und daher hier weniger in Frage kommen. Was nun das erste Druckgebiet angeht, bemerkt auch H. Ebert, der bereits begonnen hat, die bisher vorliegenden Meßergebnisse in strömungstechnischer Darstellungsweise wiederzugeben, daß es an direkten Messungen des Geschwindigkeitsprofiles im Unterdruckgebiet fehlt, um quantitative Angaben über die Entwicklung der Grenzschichtdicke bzw. das Wachsen von R_{krit} machen zu können. Wir berichten daher im folgenden über Versuche in dieser Richtung, die sich also zunächst auf das erste Druckgebiet erstrecken[2]).

1. Versuchsanordnung

Fig. 1 zeigt die Versuchsanordnung. Aus Messingrohren von 48 mm lichter Weite wurde ein kleiner Rundlauf aufgebaut. Das gerade Rohrstück, an dem sich dann die Meßstellen befanden, war 2,10 m lang. Die Hauptmeßstelle, wo die Geschwindigkeitsquerschnitte gemessen wurden, befand sich in der Mitte dieses geraden Rohrstücks, also 1,05 m von den Enden entfernt. An das gerade Rohrstück schloß sich auf beiden Seiten ein halbkreisförmig gebogenes Kupferrohr von derselben lichten und äußeren Weite. Der Halbkreis hatte etwa 30 cm Radius. Auf der anderen Seite des Umlaufes war eine große Siemens-Elmo-Ölhochvakuumkapselpumpe eingeschaltet, die zunächst das ganze Rohrsystem auf einen bestimmten statischen Druck aus- und dann die im Umlauf vorhandene Luft im Kreis herumpumpte und so die Strömung aufrechthielt. Außerdem konnte in den Kreis des Umlaufes ein Messingzylinder eingeschaltet werden, der im Innern einen Ventilator enthielt. Mit diesem Ventilator konnten aber nur kleine Strömungsgeschwindigkeiten erzielt werden, so daß die Ölpumpe noch zu Hilfe genommen werden mußte.

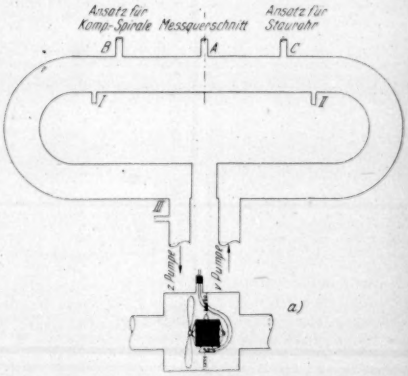


Fig. 1. Versuchsanordnung

Bei den Stellen I, II, III befanden sich Anschlüsse für Ölmanometer, um den statischen Druck zu messen bzw. das Druckgefälle, das die Strömung erzeugt. Bei niederen Drucken bzw. kleinen Druckgefällen wurden statt Ölmanometer Mac Loads verwandt. Die Verbindung zwischen den einzelnen Rohrteilen wurde mit Pizein abgedichtet. Außerdem wurde zwischen zwei Messingrohren immer noch ein weiteres Rohr als Muffe darübergesetzt und der Zwischenraum mit Pizein ausgegossen. Dabei wurde besonders darauf geachtet, daß die beiden zu verbindenden Rohrstücke glatt aneinanderstießen, ohne vorzustehen und damit Störungen in der Strömung hervorzurufen. Der Anschluß der Manometer und der Einbau der Meßstellen geschah unter den in der experimentellen Strömungsphysik entwickelten Gesichtspunkten, die eine möglichst störungsfreie Messung ermöglichen[1]).

1) Vgl. z. B. Cl. Schaefer, Einführung in die theoretische Physik, 2. Auflage, Bd. II, S. 431–445.

2) Die Versuche, über die im folgenden berichtet wird, reichen in ihrer Durchführung in das Jahr 1933 zurück. Sie können vom Standpunkt der hier behandelten Frage nur als erster vorbereitender Schritt gewertet werden. Nach Maßgabe der damals nur zur Verfügung stehenden Mittel (Größe des Pumpenaggregates) ließ sich nicht mehr erreichen. Über eine Ausdehnung der Versuche über den qualitativen Rahmen hinaus mit größeren Mitteln hoffe ich in Bälde berichten zu können.

1) Handbuch der Exp.-Physik, Bd. IV, 1, S. 498 ff. (Arbeiten von Schiller und der Prandtlschen Schule u. a.); Knoblauch-Koch, Techn.-Phys. Praktikum, 1934 (VDI.).

2. Die Geschwindigkeitsmessung

Zur Messung des Strömungsprofiles, d. h. also der Geschwindigkeitsverteilung, wurde eine Bolometeranordnung verwandt. Fig. 2 zeigt

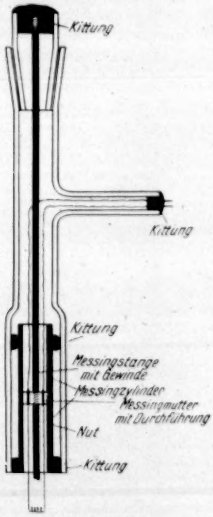


Fig. 2. Bolometeranordnung

schematisch den Einbau desselben in einer beweglichen Anordnung, die ermöglichte, die Glühspirale über den ganzen Rohrdurchmesser zu bewegen. Um nicht mit zu kleinen Widerständen arbeiten zu müssen, wurde statt eines einfachen Glühfadens eine Spirale benutzt, die bei Zimmertemperatur einen Widerstand von etwa 1–2 Ω hatte. Diese Spirale bestand aus 25–30 Windungen von 0,5 mm Durchmesser und hatte eine Länge von 3–4 mm. Als Material wurde Platindraht von 0,05 mm Durchmesser verwandt. Die Spirale ihrerseits hing wieder an Platindrähten von 0,2 mm Durchmesser. Die Verbindungen waren vernietet. Die Meßanordnung war nun so gebaut, daß die Glühspirale isoliert an einer Messingmutter hing, die sich in einem Metallzylinder auf- und abwärts bewegen konnte. Eine Nut im Zylinder verhinderte eine Drehung der Mutter. Der ganze Zylinder war seinerseits in ein Glasrohr eingekittet, das am oberen Ende einen Schliff trug. In den anderen Teil des Schliffes war eine Messingstange mit Gewinde eingekittet, die durch die Mutter achsial mit einer ebenfalls mit Gewinde versehenen Bohrung führte. Hierdurch wurde erreicht, daß eine Drehung des Schliffs eine Auf- und Abbewegung der Mutter und mit ihr der Glühspirale verursachte. Die Aufhängedrähte der Spirale führten durch den seitlichen Ansatz des Glasrohres in vakuumdichten Kittungen nach außen zu der Heizstromquelle. Die Heizung erfolgte bis zu schwacher Rotglut, wozu etwa 0,3 Amp. erforderlich waren. Um nun den jeweiligen Stand der Spirale im Rohr ablesen zu können, war mit der Mutter noch eine Stange verbunden, die aus dem Metallzylinder herausragte und deren Verschiebung durch das Glasrohr beobachtet und gemessen werden konnte. Bei der Messung wurde die Spirale so in die Strömung gebracht, daß ihre Längsachse horizontal und senkrecht zur Strömungsrichtung stand. Diese Stellung besaß auch zugleich die größte Empfindlichkeit gegen Luftströmungen. Gemessen wurde nun nicht die Widerstandsänderung der Spirale infolge der Abkühlung durch den Luftstrom, sondern es wurde die von Huguneard, Mogneau und Planiol angegebene Kompensationsmethode benutzt, deren Schaltung Fig. 3 zeigt[1]). Dazu mußte außer der Glühspirale noch eine zweite gleichartige von kleinerem Widerstand als die Meßspirale hergestellt werden, die, wie in Fig. 3 angegeben, zusammengeschaltet wurden. Diese zweite Spirale, die mit der gleichen Stromstärke wie die Meßspirale geheizt wurde, hing in einem Ansatz des Umlaufs (in Fig. 1 die Stelle *B*), der mit dem Umlauf nur durch eine kleine Bohrung in Verbindung stand. Die zweite Spirale befand sich also unter dem gleichen statischen Druck,

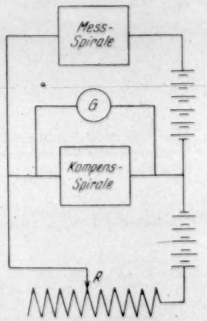


Fig. 3. Kompensationsschaltung

aber sonst in ruhender Luft. Die Kompensationswirkung dieser in ruhender Luft hängenden

1) C. R. T. **176**, 287, 1923.

Spirale kommt dadurch zustande, daß ihr Widerstand sich erhöht, wenn die Heizstromstärke durch Abkühlung der in der Strömung befindlichen Spirale anwächst. Der Widerstand R wird so einreguliert, daß bei ruhender Luft im Umlauf das Galvanometer keinen Ausschlag zeigt. Der Galvanometerausschlag gibt dann ein Maß für die Strömungsgeschwindigkeit.

Wie in der obenerwähnten Arbeit von Huguneard usw. festgestellt worden ist, arbeitet die gesamte Schaltung besonders günstig, wenn der Widerstand der Kompensationsspirale etwa ein Viertel des Widerstandes der Meßspirale ist. Dementsprechend wurde die Ausgleichsspirale gewählt[1]).

Eine gewisse Unannehmlichkeit dieser Methode der Geschwindigkeitsmessung ist die Eichung. Die ganze Anordnung muß geeicht werden und außerdem nacheichbar sein, um etwaige Meßfehler durch nachträglich sich einstellende Widerstandsänderungen feststellen und beseitigen zu können. Dazu kommt noch, daß die Eichung bei jedem neuen statischen Druck wiederholt werden muß wegen der Druckabhängigkeit der Wärmeabgabe der Glühspirale. Für diese Wärmeabgabe sind zwar durch die Versuche[2]) von King und dann auch Roßmann[3]) empirische Formeln aufgestellt worden, die aber wegen der Materialabhängigkeit nicht ohne weiteres übertragbar sind. Die Eichung erfolgte nun durch Vergleich mit den Angaben eines Prandtlschen Staurohres mit dem Beiwert 0,9. Dieser Beiwert war natürlich unter normalen Umständen, d. h. bei Atmosphärendruck, bestimmt worden. Es erscheint nun fraglich, ob dieser Beiwert bei vermindertem Druck erhalten bleibt. Jedenfalls dürften größere Abweichungen vom Beiwert und damit unsichere Angaben des Staurohres wohl erst zu erwarten sein, wenn der Druck so weit gesunken ist, daß die freie Weglänge der Gasmoleküle von der Größenordnung der Staurohröffnung wird. Da die Strömungsmessungen bis zu solchen Drucken noch nicht ausgedehnt wurden, dürfte der Vergleich vorläufig genügen. Immerhin liegt in dieser Richtung eine gewisse Unsicherheit der Messungen, die in der Zukunft noch auszuschließen sein wird.

Bei den Vergleichsmessungen der beiden Instrumente wurde so vorgegangen, daß beide achsial in den Umlauf gebracht wurden, und zwar in genügendem Abstand voneinander (hier 1 m), um eine gegenseitige Beeinflussung möglichst auszuschließen. Dann wurden die Angaben bei veränderlicher Strömungsgeschwindigkeit verglichen. Die Änderung der Strömungsgeschwindigkeit wurde durch verschiedene Stellungen des

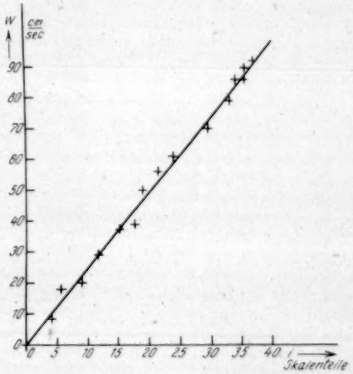


Fig. 4. Eichung der Glühspirale

Hahnes erreicht, der die Pumpe von dem Umlauf abschloß. Fig. 4 zeigt eine der auf diese Weise erhaltenen Eichkurven. Bei jeder neuen statischen Druckstufe wurde dann die Eichung wiederholt.

3. Die Messungen und ihr Ergebnis

Die Versuche wurden nun in der Weise durchgeführt, daß der Umlauf zunächst auf einen bestimmten statischen Druck ausgepumpt wurde. Dann wurden Meßspirale und Staurohr möglichst genau achsial in den Umlauf einjustiert und mit dem Herumpumpen der Luft im Umlauf begonnen. Bei allmählicher Steigerung der Strömungsgeschwindigkeit wurde dann die Eichung der Spirale durch Vergleich mit den Angaben des Staurohres durchgeführt. Bevor aber bei einer bestimmten Geschwindigkeit eine Vergleichsmessung ausgeführt wurde, blieb die ganze Apparatur bei dieser Geschwindigkeit so lange in Betrieb, bis sich eine stationäre Strömung im Umlauf ausgebildet haben mußte. Erst dann konnte gemessen werden. In dieser Weise wurde die Strömungsgeschwindigkeit im Umlauf so weit gesteigert, bis eine ausgesprochen turbulente Strömung herrschte. Dieser Zustand ließ sich bereits im allgemeinen an den Schwankungen der Manometeranzeigen erkennen. Nachdem bei einem solchen Geschwindigkeitswert die Apparatur längere Zeit in Betrieb gewesen war, wurde mit der Messung der Geschwindig-

1) Die Ausgleichsspirale hatte einen Widerstand von etwa 0,5 Ω.

2) Vgl. hierzu den ausführlichen Bericht über diese Messungen in E. Ower, Measurement of Airflow, S. 172 ff., London 1927.

3) Bayr. Industrie- u. Gewerbe-Bl. **115**, Nr. 4, 1929.

keitsverteilung, d. h. der Festlegung des Geschwindigkeitsprofiles begonnen und mit der Meßspirale der ganze Rohrquerschnitt punktweise in Abständen von 1–2 mm abgetastet. Fig. 5 zeigt das Ergebnis einer solchen Meß-

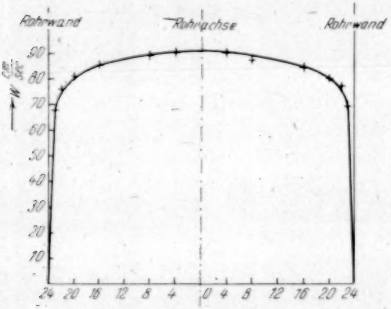


Fig. 5. Geschwindigkeitsprofil

reihe bei Atmosphärendruck. Bei einem neuen statischen Druck wiederholte sich das ganze Meßverfahren einschließlich der Eichung. Um nun die bei verschiedenen statischen Drucken gemessenen Geschwindigkeitsprofile miteinander vergleichen zu können, wurde die Messung der Verteilung immer bei derselben Strömungsgeschwindigkeit in der Mitte des Umlaufes durchgeführt. Fig. 6 zeigt solche Geschwindigkeits-

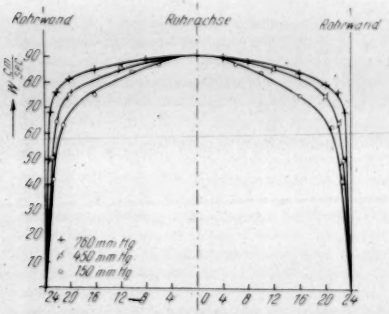


Fig. 6. Geschwindigkeitsprofil bei verschiedenen statischen Drucken

querschnitte für verschiedene Drucke. Man sieht als Bezugspunkt für die verschiedenen Profile die achsiale Geschwindigkeit, die bei allen dieselbe ist. Man erkennt aus den aufgenommenen Kurven die Bestätigung der oben erwähnten indirekten Schlußfolgerung, d. h. eine Annäherung des turbulenten Geschwindigkeitsprofiles an das laminare bei sinkendem Druck. Der immer langsamere Geschwindigkeitsanstieg in den wandnahen Teilen des Profiles bei sinkendem Druck ist deutlich sichtbar.

Aus diesen Geschwindigkeitsverteilungskurven kann man nun leicht die Dicke der Grenzschicht ermitteln[1]). Definiert man die

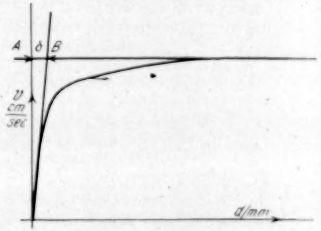


Fig. 7. Definition der Grenzschichtdicke

Grenzschichtdicke als den Abstand des Punktes von der Rohrwand, den der Schnittpunkt der Tangenten an das Geschwindigkeitsprofil im

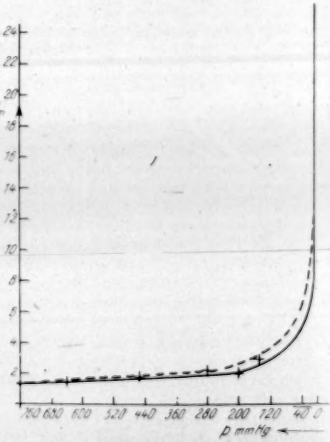


Fig. 8. Abhängigkeit der Grenzschichtdicke vom statischen Druck

Rohrmittelpunkt und an der Rohrwand bildet (vgl. Fig. 7 die Strecke $AB = \delta$), so erhält man schließlich hiermit aus den aufgenommenen

1) Vgl. z. B. Prandtl-Tietjens, Hydro- und Aeromechanik, Bd. II, S. 80, Berlin 1931.

Kurven (Fig. 6) das in Fig. 8 graphisch dargestellte Ergebnis. Die in dieser Figur markierten Punkte geben das Ergebnis der Messungen wieder, wobei die Grenzschichtdicke als Funktion des Druckes aufgetragen ist. Gleichzeitig geben die ausgezogene und gestrichelte Kurve dieselbe Anhängigkeit wieder, wie sie sich auf Grund theoretischer Überlegungen finden lassen. Und zwar entspricht die gestrichelte Kurve der Beziehung

$$\delta \infty \frac{1}{\sqrt{p}}.$$

Diese Gleichung ergibt sich unmittelbar aus der in der Hydromechanik bekannten Abschätzungsformel für die Grenzschichtdicke. Es ergibt sich dort aus Betrachtungen auf der Grundlage der Ähnlichkeitsmechanik[1]) für die Grenzschichtdicke bei einer zweidimensionalen Strömung längs einer ebenen dünnen Platte: $\delta = \frac{1}{\sqrt{R}}$ und man erhält die obige Beziehung, wenn man für die Reynoldssche Zahl R setzt: $R = \frac{v \cdot l}{\nu}$. Solange die Grenzschichtdicke klein im Verhältnis zum Rohrdurchmesser des Umlaufs ist, können wir diese Abschätzungsformel auch in unserem Falle anwenden. Andererseits zeigt die ausgezogene Kurve die Funktion der Grenzschichtdicke, wie man sie aus den oben angestellten statistischen Überlegungen findet. Wir gehen dabei auf die in Gleichung (23b) bzw. (42a) gegebene Formulierung zurück, die bereits in Fig. 4 (Teil I)[2]) graphisch dargestellt worden ist. Da die in diesem Falle angenommene Definition der Grenzschichtdicke aus der Mischungsweglängenverteilungskurve natürlich nicht ohne weiteres übereinstimmt mit der hier bei den Versuchen angewandten Definition auf Grund des Geschwindigkeitsprofiles, so ist es notwendig, um zu einem qualitativen Vergleich zu kommen, die in Fig. 2 wiedergegebene Kurve durch einen normierten Punkt zu legen[3]). Um eingehendere Angaben über die Zusammenhänge der berechneten und gemessenen Abhängigkeit der Grenzschichtdicke vom Druck zu bekommen, fehlen vor allem noch numerische Angaben über eine Reihe von Größen, die wir bei den statistischen Betrachtungen eingeführt hatten (z. B. vor allem der Dämpfungsfaktor a). Als normierter Punkt wurde bei dem Vergleich der Kurven die Grenzschichtdicke bei Atmosphärendruck gewählt. Aus der Darstellung gewinnt man das Ergebnis, daß die Meßpunkte sich innerhalb der Meßgenauigkeit gut der statistischen Kurve anschließen. Die statistischen Überlegungen haben uns also zu einer formelmäßigen Abhängigkeit der Grenzschichtdicke vom Druck geführt, die wenigstens ihrem Charakter nach mit den gemessenen Werten übereinstimmt. H. Ebert hat in der oben erwähnten Darstellung der Strömungsverhältnisse bei vermindertem Druck in strömungstechnischer Darstellung eine Abweichung der Messungen bei größeren Grenzschichtdicken von den theoretischen Kurven, die auf Grund von Ähnlichkeitsbetrachtungen gewonnen wurden, hingewiesen. Obwohl die Genauigkeit der Messungen noch in mancher Hinsicht zu wünschen übriglassen, scheint es bemerkenswert, daß bei tieferen Drucken die gemessenen Werte sich mehr der statistischen Kurve anschließen. Hier wird die Fortsetzung der Versuche die Entscheidungen zu bringen haben. Für die kleineren Dicken läßt sich keine Entscheidung zwischen den beiden theoretischen Kurven und den experimentellen Daten gewinnen. Dafür reicht die Meßgenauigkeit nicht aus.

1) Vgl. z. B. Prandtl-Tietjens, l. c., S. 75 ff.
2) Diese Zeitschrift **39**, 126, 1938.
3) Die Fortsetzung dieser Versuche soll auf Grund genauerer Angaben über den Wert von a usw. diesen Zusammenhang noch weiter klarstellen.

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Frage des Mechanismus, der bei der voll ausgebildeten turbulenten Strömungsform herrscht und der Anlaß gibt zur Umbildung des laminaren Geschwindigkeitsverteilungsprofiles in das turbulente. Unter Bezugnahme auf die von L. Prandtl begonnenen Versuche, die turbulente Strömung auf statistisch-phänomenologischer Grundlage zu erklären, werden hier die Betrachtungen fortgesetzt, indem von einem bestimmten Kraftwirkungsgesetz der Elementarteilchen ausgegangen wird. Als Elementarteilchen werden Flüssigkeitsballen mit Wirbeleigenschaften angenommen. Von der Annahme eines Kraftgesetzes zwischen diesen Teilchen ausgehend gelingt es, eine Formel für die freie Weglängenverteilung zu gewinnen, d. h. im Prandtlschen Sinne, Mischungsweglängenverteilung sowie die Frage der Geschwindigkeitsverteilung bei den Flüssigkeitsballen (hier nicht Geschwindigkeitsprofil, sondern Verteilung im Sinne der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung) zu lösen. Aus diesem Ergebnis lassen sich dann Schlüsse ziehen auf die Abhängigkeit des Geschwindigkeitsprofiles vom Druck, die bei sinkendem Druck eine Annäherung des turbulenten Geschwindigkeitsprofiles an das laminare folgern lassen. Im zweiten Teil der Arbeit wird über erste Messungen berichtet, die

die Abhängigkeit des Geschwindigkeitsprofiles vom Druck zum Ziele hatten. Die Messungen wurden mit Luft an einem Umlauf gemacht, bei verschiedenen statischen Drucken bis zu etwa 150 mm herab. Aus den bei den verschiedenen Drucken gewonnenen Geschwindigkeitsprofilen konnte als Maß dieser Umbildung die Abhängigkeit der Grenzschichtdicke vom Druck gewonnen werden. Die so erhaltenen Meßpunkte wurden mit der aus den statistischen Überlegungen gewonnenen Abhängigkeit vom Druck verglichen. Innerhalb der erreichten Meßgenauigkeit wurde eine befriedigende Übereinstimmung zwischen den Messungen und der Theorie erzielt.

Bei der Abfassung dieser Arbeit bin ich durch die Zurverfügungstellung von Institutsmitteln sowie durch ihre fördernde Anteilnahme zu größtem Dank verpflichtet Herrn Geh.-Rat Prof. Dr. Zenneck, Direktor des Physikalischen Instituts der Technischen Hochschule München, sowie Herrn Prof. F. Krüger, Direktor des Physikalischen Instituts der Universität Greifswald.

z. Zt. Braunschweig.

(Eingegangen 6. März 1938)

Prädissoziation im *CO*-Spektrum bei 8,83 Volt

Von R. Schmid und L. Gerö

Es wird eine Prädissoziation am Endzustand der Angströmbanden des *CO* bei $A^1\Pi$ $v = 4$, $J = 26$, in der Energiehöhe von 8,83 Volt beobachtet. Der entsprechende Effekt ist auch an Absorptionsaufnahmen von Birge und Hopfield zu bemerken. Außerdem scheint ein weiterer Abschwächungseffekt am $a^3\Pi$-Term bei $v = 4$, $J > 20$ vorzuliegen. Auf Grund der neueren Ergebnisse werden auch die feineren Einzelheiten des *CO*-Dissoziationsschemas zugänglich. Der Abstand der $C(^3S_0) + O(^3P_0)$-Kombination von dem $X^1\Sigma(v=0, J=0)$-*CO*-Grundzustand beträgt 89620 cm^{-1}.

Im Laufe der Untersuchungen[1]) über die verschiedenen Störungen am $A^1\Pi$-Zustand des *CO* wurde das gesamte, mit dem großen hochheimisierten Konkavgitter des Institutes erfaßbare Bandenspektrum des Kohlenoxyds (zwischen 1950 und 6800 Å) unter breitester Variation der Emissionsbedingungen aufgenommen. Da der $A^1\Pi$-Term zum Teil Anfangs-, zum Teil Endzustand von *CO*-Bandensystemen ist, konnte man alle Einzelheiten der gefundenen Effekte durch Vergleich der entsprechenden Stellen der Systeme $B^1\Sigma \rightarrow A^1\Pi$ (Angström) und $A^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma$ (IV. Pos.) prüfen. Die Einordnung der Störungen in vier Systeme, die den Überkreuzungen des $A^1\Pi$-Zustandes mit den $I^1\Sigma^-$, $a'^3\Sigma^+$, $e^3\Sigma^-$ und $d^3\Pi$-Termen entsprechen, darf daher als vollkommen verläßlich angesehen werden[1]). Bei der Untersuchung dieser Störungen konnten besonders diejenigen Spektralplatten verwendet werden, die bei dem höchstmöglichen Gasdruck im Entladungsrohr aufgenommen wurden, denn an diesen waren die Angström- und IV. Pos.-Banden bis zu sehr hohen Rotationsquantenzahlen entwickelt. Um das $a'^3\Sigma \rightarrow a^3\Pi$- und besonders das $d^3\Pi \rightarrow a^3\Pi$-Bandensystem zu erhalten, mußte dagegen bei der Exposition der Druck in der Entladung so tief als möglich gehalten werden.

Bei der Ausmessung dieser Tiefdruckplatten wurde beobachtet, daß im *Q*-Zweig der (0,4) Angströmbande nach $J = 26$ ein plötzlicher Intensitätsabfall stattfindet. Während die *Q*-Linien mit $J \leq 26$ eine beträchtliche Intensität besitzen (sie sind sogar die stärksten Linien in dieser Spektralgegend), erscheinen die weiteren *Q*-Linien mit einer viel geringeren Intensität. Außerdem wurde aber auch festgestellt, daß hinsichtlich der Lage der Linien nicht das leiseste Merkmal einer Störung gefunden werden konnte und daß in den übrigen Angströmbanden, bei derselben Rotationsquantenzahl, kein Abschwächungseffekt vorliegt. Der Effekt war besonders dann sehr auffällig, wenn der Druck in der 60 cm langen, wassergekühlten Geißlerentladung dermaßen tief gehalten wurde, daß der 6000-V-Transformator die Entladung eben noch aufrechterhalten konnte.

Nach dem Gesagten muß der Abschwächungseffekt bei der 27. Rotationsstufe des $v = 4$-Schwingungstermes des $A^1\Pi$-Zustandes einsetzen. Wir haben uns also hier mit einer Prädissoziation am Endzustand einer Bande zu beschäftigen. — Der letzte ungeschwächte Rotationsterm liegt bei einer Energiehöhe von $71526 \cdot 8$ cm^{-1}, der erste geschwächte bei $71608 \cdot 3$ cm^{-1}; die letztere ist also eine obere Grenze für die Lage einer Atomtermkombination.

Der Fall, daß die Prädissoziationserscheinung am Endzustand einer Emissionsbande zu beobachten ist, kommt bedeutend seltener vor als die Prädissoziationen an Anfangszuständen. Die Terme, die einer Prädissoziation unterliegen, sind meistens die höchstliegenden Zustände des Moleküls und bilden daher hauptsächlich Anfangszustände von Bandensystemen. Das seltenere Vorkommen bedeutet aber keinesfalls,

1) L. Gerö, Zeitschr. f. Phys. **99**, 52, 1936; **100**, 374, 1936.

1) R. Schmid und L. Gerö, Zeitschr. f. Phys. **105**, 36, 1937; **106**, 205, 1937.

daß vielleicht der Effekt am Endzustand etwa nicht so kräftig als an einem Anfangszustand wäre. Im Gegenteil, das bekannte Beispiel des Aluminiumhydrids zeigt, daß die Prädissoziation am $^1\Pi$-Term als Endzustand noch klar zu beobachten ist bei einem Gasdruck im Entladungsgefäß, bei dem der Effekt am $^1\Pi$ als Anfangszustand schon verwischt ist. Aus den eingehenden Untersuchungen von Holst[1]) geht nämlich hervor, daß die Linien der $^1\Sigma^* \to {}^1\Pi$ und $^1\Sigma^{**} \to {}^1\Pi$ *AlH*-Bandensysteme bei $v'' = 0$, $J'' = 20$ abbrechen, auch wenn die Aufnahmen bei H_2-Drucken bis zu 1 Atm. gemacht wurden. Im Falle der $^1\Pi \to {}^1\Sigma$ *AlH*-Banden konnte dagegen dieselbe Prädissoziation nur bei Drucken von einigen Millimetern *Hg* beobachtet werden; bei steigenden Druckwerten erschienen über der Grenze immer mehr Linien und bei etwa Atmosphärendruck war schon keine Spur mehr von der Abschwächung zu bemerken.

Wenn nun irgendeine Analogie zwischen *AlH* und *CO* besteht, so sollte die Abschwächung in den $v' = 4$-Banden des IV. Pos.-*CO*-Systems nur bei bedeutend niedrigeren Drucken zum Vorschein kommen als in der (0,4) Angströmbande. In der Tat konnte festgestellt werden, daß an denselben Aufnahmen, wo man den Effekt im *Q*-Zweig der (0,4) Angströmbande entdeckt hat, in den $v' = 4$-IV. Pos.-Banden, noch keine nennenswerte Abschwächung stattfindet. Man müßte bei geringeren Drucken photographieren, um den Effekt auch an den IV. Pos.-*CO*-Banden erhalten zu können. Leider gelang uns dies bis jetzt nicht, denn bei den tiefsten Druckwerten ist die Geißlerentladung zu lichtschwach.

Einen unabhängigen Beweis für die Realität der Prädissoziation über die vierte Schwingungsstufe des $A^1\Pi$ *CO*-Termes liefert aber das Absorptionsspektrum des Kohlenoxyds. Ein Absorptionsspektrogramm des *CO* von Hopfield und Birge ist in der Monographie von Bonhoeffer und Harteck[2]) über Photochemie, S. 132, veröffentlicht. Das Spektrogramm besteht aus 13 Aufnahmen, die bei stufenweise erhöhten Druckwerten von 0,05–850 mm *Hg* photographiert wurden. Bei den allerniedrigsten Druckwerten liegt bei etwa 1400 Å in der Reihe der $A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma$-Absorptionsbanden ein sehr gut wahrnehmbares Intensitätsminimum vor; die Bande mit $A^1\Pi$ ($v = 5$) ist hier viel undeutlicher zu beobachten als die Nachbarbanden. Bei steigendem Druck tritt der Effekt immer mehr zurück. Als einfachste Deutung bietet sich das Dissoziationskontinuum dar, welches über die 27. Rotationsstufe des $A^1\Pi$ ($v = 4$)-Zustandes gelagert ist und als die Ursache der Prädissoziation in der Emission angesehen wird.

Bei mittleren Drucken zeigt das Spektrogramm – wenn auch infolge von Überlagerungen mit weiteren *CO*-Absorptionsbanden weniger deutlich – ein zweites Minimum bei etwa 1300 Å. Die Energiehöhe dieses Minimums entspricht einer Prädissoziation in Emission, die am $A^1\Pi$ ($v = 9$)-Zustand bei 9,57 Volt schon früher aufgefunden wurde[1]). Gegen kürzere Wellenlängen werden die Überlagerungen immer stärker, so daß die $A^1\Pi$-Schwingungsstufen nur bis $v = 13$ mit gewisser Sicherheit verfolgt werden können. Ob die Terme mit $v > 13$ noch anwesend sind oder nicht, ist aus diesem Spektrogramm nicht einwandfrei zu entscheiden; nach einer sorgfältigen Betrachtung kann aber mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit ausgesprochen werden, daß die Absorptionsbanden, die von 1220 Å nach kürzeren Wellen hin liegen, kaum zu dem $A^1\Pi$-Term gehören können, daß also die Schwingungstermfolge von $A^1\Pi$ nach $v = 13$ in Absorption ebenso wie in Emission abbricht.

Bei den größten Drucken (in der Nähe von Atmosphärendruck) erscheinen die Schwingungsterme des $a^3\Pi$-Zustandes in Absorption. Die Intensität der (4,0) $a^3\Pi \leftarrow X^1\Sigma$-Bande ist im Verhältnis zu (3,0) sehr klein und die (5,0)-Bande ist schon überhaupt nicht sichtbar. Dieser Befund entspricht dem von Cameron[2]), der das Emissionssystem $a^3\Pi \to X^1\Sigma$ nur bis $v' = 4$ entwickelt beobachtet hat. Nachdem sich die Aufsuchung von Prädissoziationserscheinungen auch am Endzustand von Emissionsbanden als zweckmäßig erwies, wurde versucht, eine Intensitätsverminderung im $b^3\Sigma \to a^3\Pi$ (III. Pos.-)*CO*-System bei $v'' = 4$ zu finden.

Wie die von Beer[3]) durchgeführte Analyse der (0,4)-, (1,4)-, (0,5)- und (1,5)-Banden des III. Pos.-*CO*-Systems bestätigt, sind an unseren Emissionsaufnahmen, die bei höheren Gasdrucken im Geißler-Rohr aufgenommen wurden, diese Banden ziemlich lichtstark und bis zu hohen Rotationsquantenzahlen entwickelt. An den Platten aber, die bei den kleinsten Drucken aufgenommen wurden, kann man die (0,5)- und (1,5)-Banden überhaupt nicht finden[4]), obwohl diese Platten viel stärker ausexponiert wurden und sonst bei kleiner werdenden Drucken von

1) W. Holst, Zeitschr. f. Phys. **90**, 735, 1934.
2) K. F. Bonhoeffer und P. Harteck, Grundlagen der Photochemie, Dresden und Leipzig 1933.

1) R. Schmid und L. Gerö, Zeitschr. f. Phys. **99**, 281, 1936.
2) W. H. B. Cameron, Phil. Mag. (VII)**1**, 405, 1926.
3) B. S. Beer, Zeitschr. f. Phys. **107**, 73, 1937.
4) Dagegen sind die Banden (0,0), (0,1), (0,2), (0,3) und (0,4) kräftig geschwärzt vorhanden.

allen anderen Emissionsbandensystemen eben die Banden mit höheren Vibrationsquantenzahlen immer kräftiger hervortreten. Die Zweige der (0,4)-Bande sind an diesen Platten nur bis etwa $J = 18 \sim 20$ zu verfolgen. Hier treten die bekannten Störungen an dem $b^3\Sigma$-Anfangsterm auf; nach der Störungsstelle sind schon gar keine Linien dieser Bande zu beobachten. Es liegt also hier gewiß ein Abschwächungseffekt am Endterm $a^3\Pi$, $v = 4$ vor, nur kann man ihre genaue Stelle wegen der Störungen nicht bestimmen.

Es sollen nun die bis jetzt bekannten Abschwächungsstellen, die im *CO*-Emissionsspektrum beobachtet wurden, zwecks einer Kontrolle des bisherigen Dissoziationsschemas überblickt werden. Vor allem muß auf den Umstand hingewiesen werden, daß wir, wie in einer früheren Arbeit angegeben wurde[1]), während der Analyse des „3 A'-*CO*-Bandensystems die Feststellung machten, daß der zweite Abschwächungseffekt in der (9,18) IV. Pos.-Bande von Überlagerungen der Linien der IV. Pos.- und 3 A-Bandenlinien vorgetäuscht wird. Bloß auf Grund des ersten Effektes kann man aber nicht entscheiden, welche Komponente des ^3P-Sauerstofftermes der Grenze bei 9,57 Volt zuzuordnen ist. Die wahrscheinlichste Stelle des neu gefundenen Effektes an der (0,4)-Angströmbande ist nun 71500 cm^{-1}. Dieser Stelle ist offenbar die Atomtermkombination $C(^3P) + O(^1D)$ zuzuordnen; daraus folgt unmittelbar, daß bei 9,57 Volt jetzt die Kombination $C(^1S) + (^3P_0)$ liegt. Das bedeutet, daß das ganze Atomtermkombinationsschema um die Differenz $O(^3P_0) - O(^3P_2)$, also etwa 220 cm^{-1} niedriger als in unseren früheren Arbeiten zu setzen ist.

1) R. Schmid und L. Gerö, Nature **139**, 928, 1937.

Wenn wir die Analogie mit dem Effekt bei 9,57 Volt beibehalten wollen, so liegt die Kombination $C(^3S) + O(^3P_0)$ bei 11,06 Volt; die ganze Änderung an dem Dissoziationsschema ist also, daß wir statt $O(^3P_2)$ überall $O(^3P_0)$ setzen. Eine andere Folge der Korrektion ist, daß die Atomtermkombination $C(^1D) + O(^1D)$ jetzt nach 81660 cm^{-1} zu liegen kommt, eben dorthin, wo in einer früheren Arbeit[1]) das Aufhören der Rotationstermfolgen des $A^1\Pi$-Zustandes mit $v = 13$, $J = 15$ beobachtet wurde. Somit steigt die Zahl der Energiewerte, wo Abschwächungseffekte bei gewissen Rotationsstufen nachgewiesen werden konnten, zu fünf. Dadurch darf dem Dissoziationsschema des *CO*-Moleküls eine große Sicherheit und Zuverlässigkeit zugeschrieben werden.

Vorliegende Untersuchung wurde im Physikalischen Institut der Königl. Ungarischen Universität für technische und Wirtschaftswissenschaften in Budapest durchgeführt, das einen Teil seiner Ausrüstung dem Naturwissenschaftlichen Forschungsfond und der Széchenyi-Gesellschaft verdankt und unter der Leitung von Herr Prof. B. Pogány steht.

1) L. Gerö, Zeitschr. f. Phys. **100**, 374, 1936.

Budapest, Physikalisches Institut der Königlich Ungarischen Universität für technische und Wirtschafts-Wissenschaften.

(Eingegangen 6. März 1938)

Berichtigung

zum Vorlesungsverzeichnis für das Sommerhalbjahr 1938

Technische Hochschule Dresden. Falkenhagen: Theoretische Physik: Elektrizität und Magnetismus, 3, Übungen, 1; Einführung in die Quantenmechanik, 4.—

NACHRICHTEN

Habilitiert: An der Universität Hamburg Dr. Ernst Witt (bisher in Göttingen) für Mathematik, an der Universität Münster Dr. Stephan Baron von Thyssen-Bornemisza für Geophysik, an der Universität Freiburg i. Br. Dr. Siegfried Kautz für quantitative organische Mikroanalyse.

Ernannt: Der Dozent an der Technischen Hochschule zu Kopenhagen Dr. Walter Engell zum ord. Professor der Metallchemie daselbst, der nichtbeamtete a. o. Professor an der Universität Köln Dr. Johannes Malsch zum a. o. Professor für angewandte Physik daselbst, der Generalinspektor für das deutsche Straßenwesen Dr.-Ing. Fritz Todt zum Honorarprofessor an der Technischen Hochschule München, der nichtbeamtete a. o. Professor Dr. Wilhelm Jost zum a. o. Professor für angewandte physikalische Chemie an der Universität Leipzig, der Abteilungsleiter am Kaiser-Wilhelm-Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie in Berlin-Dahlem Dozent Dr. Ernst Jenckel zum Direktor des neuerrichteten Kunststoffinstitutes in Frankfurt a. M., der Dozent an der Technischen Hochschule Wien Dr. tech. Günter Oberdorfer zum ord. Professor für allgemeine und theoretische Elektrotechnik an der Technischen Hochschule Berlin.

Neuer Lehrauftrag: Honorarprofessor Dipl.-Ing. Ruppert Schneider in Seeheim an der Technischen Hochschule Darmstadt für Grundzüge der Elektrotechnik.

Verantwortlicher Schriftleiter: Professor Dr. Dr. h. c. P. Debye, Berlin. — Für den Anzeigenteil verantwortlich: A. Plohmann, Leipzig. — Verlag S. Hirzel, Leipzig C1, Königstr. 2. — Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig. — D. A. 1330. I. Vj. 1938. — Zur Zeit gilt Anzeigenpreisliste 3. — Printed in Germany